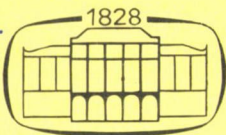


307.243

80  
1995



# Kémiai Közlemények

80

kötet

1-2

Főszerkesztő

Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1995    KEKOAS 80 (1-2) 1-180 (1995)

# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

80. KÖTET 1–2. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,  
SZÁNTAY CSABA, TÜDÖS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5–15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 166-9888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1994-ben kötetenként 484,- Ft 10%-os áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.



A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK

az 1994. évi közgyűlés keretében  
május 3-án tartott

tudományos ülésének programja

KATALÍZIS

Rabó Gyula, az MTA külső tagja:

A zeolitkatalízis felfedezése (Székfoglaló előadás)

Paál Zoltán, a kém. tud. dr., Dobrovolszky Mária tud. mtárs, Korányi  
Tamás, a kém. tud. kand., Tétényi Pál, az MTA r. tagja:

Molibdénbázisú katalizátorok kénfelvétele és katalitikus tulajdonságaik

Inzelt György, a kém. tud. dr.:

Elektrokatalízis: híd két tudományág között

Kennedy, Joseph P., az MTA külső tagja:

Kationos polimerizációval előállítható új bioanyagok (Elhangzott)

Ungváry Ferenc, a kém. tud. dr.:

Hol tart a tudomány az átmenetifém-organikus homogén katalízis mechanizmusának megismeré-  
sében?

Polgár László, a biol. tud. dr.:

Proteázok hatásmechanizmusa





## SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁS

### A ZEOLITKATALÍZIS FELFEDEZÉSE

RABÓ GYULA  
az MTA külső tagja

A katalízis azon alapvető koncepciója, hogy egy idegen anyag jelenléte óriási mértékben meggyorsíthat kémiai folyamatokat anélkül, hogy maga megváltozna a katalízis folyamatában, számos elméleti és kísérleti hajlamú vegyészt és mérnököt inspirált a múltban. Valóban, a katalízis lehetőséget nyújtott nagy tudományos és óriási ipari jelentőségű felfedezések megtételére. A katalízis, a többi kémiai és fizikai tudományokkal karöltve, mint elektronika és biokémia nagyban hozzájárult századunk ipari fejlődéséhez. Hogy csak két példát említsek, 1930 és 1980 között a kémia és a kőolajipar területén az új termékek 60%-a és az új eljárások 90%-a katalízisen alapult. Jelenleg a katalízis által gyártott termékek évi értéke kb. megfelel Japán évi nemzeti termelési értékének (az USA hasonló értékének fele) = 2,4 trillió \$. Maga a katalizátorgyártás is egy lényeges kémiai iparággá nőtt, évi mintegy 5 milliárd \$ termelési értékkel.

Az utóbbi öt évtizedben a katalízis tudomány és technológia egyik legfőbb hajtóereje a kőolajfinomítás volt, az a törekvés, hogy motorhajtóanyagokat egyre jobb minőségben és növekvő gazdaságossággal állítsanak elő. Az 50-es évek közepére az átlagos kőolajfinomító gazdaságilag legfontosabb berendezései a katalitikus konverziók üzemeltetők lettek.

Ha számba vesszük a motorhajtóanyag-gyártás alapvető kémiai folyamatait, úgy azt találjuk, hogy ezek az eljárások két katalitikus kémiai folyamaton alapulnak. Az egyik a hidrogénezés/dehidrogénezés, a másik a karbokationos szénhidrogén katalízis. E két katalitikus folyamat segítségével jelenleg csaknem bármilyen meglévő szénhidrogén nyersanyagból csaknem bármilyen kívánt szénhidrogén elegy előállítása lehetséges. Az alkalmazott kémia alapja az 50-es évek óta nem változott. Ami változott, az ezen eljárások határfoka, különösen a motorhajtóanyag termékek kitermelése, és az ezzel járó gazdaságossága. Ez a technológiai fejlődés és a vele járó gazdasági előny a 60-as

évek eleje óta főképpen a savas zeolitok katalizátorként való alkalmazásának köszönhető.

Ha visszatekintünk Földünk korábbi geológiai korszakainak kémiájára, úgy könnyen elképzelhető, hogy zeolitok a bennük molekulárisan oldott átmeneti fémek segítségével lényeges szerepet játszottak az élethez szükséges organikus szintézisek katalitikus elősegítésében. A zeolitok mint rendkívüli tulajdonságokkal bíró természetes ásványok már több mint 200 éve ismeretesek, főképpen arról, hogy ezek a látszólag száraz anyagok melegítésre jelentős mennyiségű vizet veszítenek. Később kémikusok azt találták, hogy a zeolitok kristályszerkezetüktől függően képesek vegyületeket a molekula mérete szerint adszorbeálni és elválasztani. Ebből származik a molekula-szita elnevezés. Ez a tulajdonság a zeolit-kristályrácsot képező molekulaméretű pórusok azonosságának köszönhető.

Korábban számos alkalommal megkísérelték a természetből ismert zeolitokat szintetikusán is előállítani, de siker nélkül. A szintetikus zeolitok felfedezése **dr. Robert Milton**hoz fűződik, aki a 40-es évek végén az Union Carbide Corp. buffalói laboratóriumának fiatal kutatóvegyésze volt. Ő értelmezte először helyesen a zeolitok képződésével kapcsolatos geokémiai folyamatokat. **Dr. Milton** 1950-ben néhány hetes kísérletezés során nemcsak a zeolitok praktikus ipari szintézisének kémiáját fedezte fel, hanem ugyanakkor két olyan új zeolitkristály szintézisét is felfedezte az A- és X-zeolitokban, amelyek azóta is az ipar adszorpciós és vízlágyító technológiáinak az alapját képezik.

Az 50-es évek közepén az A- és X-zeolitok ipari gyártása és adszorbenként való alkalmazása megindult, és az Union Carbide **dr. Milton** mint fiatal igazgatót azzal bízta meg, hogy mintegy 60 vegyész, mérnök és egy piackutató részvételével egy új laboratóriumot állítson fel az új zeolitok kutatására és azok ipari alkalmazásának kidolgozására. Akkor már **dr. Milton** munkatársai között dolgozott **dr. D. W. Breck** és **dr. E. M. Flanigen**, a zeolitszintézis pionírai.

1957 februárjában **dr. Milton** felhívott engem bécsi lakásomon, és meghívott, hogy a vezetése alatt álló laboratóriumban egy katalízissel foglalkozó csoportot szervezzek a zeolitok vizsgálatára és katalizátorkénti ipari alkalmazásainak kidolgozására. Ezt a munkát 1957 májusában kezdtem el **Dr. J. Boyle** és **Mr. P. Pickert** vegyészek és kitűnő laboratóriumi asszisztensek közreműködésével.

Az a gondolat, hogy mintegy egy mikron méretű kristályok molekulaméretű pórusainak belsejében praktikus kémiai folyamatokat hajtsunk végre, megra-



gadó volt. Különös fontosságúnak tartottam, hogy a **Milton** által felfedezett X-zeolit pórusmérete, kb. 7 Å elegendő nagy a kőolajpárlatokban levő molekulák befogadására. Kémiai szempontból az én érdeklődésem a kristályon belüli mikropórusokon helyet foglaló, kicserélhető alkáli kationokra koncentráldott. Ezek egyrészt protonnal kicserélhetők, másrészt több vegyértékű kationokra változtathatók. Úgy gondoltam, hogy 2-3 vegyértékű kationok erős polarizációt eredményezhetnek, míg a proton-formájú zeolit a szénhidrogének karbokationos reakcióit katalizálhatja.

Az alkáli kationoknak protonnal való kicserélése valóban savas katalitikus hatást eredményezett, körülbelül olyan aktivitással, mint a szilika-alumina-gél, ami abban az időben az ipar fő szilárd savkatalizátora volt. Ugyanakkor azt találtuk, hogy a proton bevezetése során — ammónium kationcsere és azt követő hőkezelés — az X-zeolit kristályszerkezetét teljesen elvesztette. Ezzel ellentétben azt találtuk, hogy a nátriumkationoknak több vegyértékű kationokkal, pl.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  való kicserélése nem jár kristályszerkezet-vesztéssel. Ezek a több vegyértékű kationos X-zeolitok szintén mutattak savas katalitikus hatást, mégpedig egy nagyságrenddel erősebbet, mint az amorffá vált X-H. Ez az újonnan felfedezett, a több vegyértékű kationos zeollal kapcsolatos katalitikus hatás teljesen ellenkezett a kor tudományos felfogásával, pl. **Paul Emmett** professzor hosszú cikkben tárgyalta abban az időben a fémes kationok, beleértve a több vegyértékű  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  "sav-mérgező" hatását. A több vegyértékű kationos zeolitok erős savas katalitikus hatása fontos felfedezésnek bizonyult, lényeges tudományos és praktikus következmények ígéretével.

1957-ben az ismert és már publikált A- és X-zeolitok Si/Al aránya közel állt az egységhez, azaz ezek alumíniumdús zeolitok voltak. **Dr. Breck**nek sikerült kissé korábban a X-zeolitnak szilíciumdús formáját Y-zeolit néven mintegy 2,5 Si/l Al arányú összetételben, tizedgramm mennyiségben szintetizálni. Korábbi tapasztalataim alapján, különösen a több vegyértékű kationos X-kristály ígéretes katalitikus hatása és a szilíciumdús zeolitkristályok elvárt nagyobb kristálystabilitása alapján, én 1957 nyarán az Y-zeolit szintézisét szorgalmaztam. 1957 októberében sikerült az Y-zeolitot először nagylaboratóriumi méretben, mintegy egy kilogramm mennyiségben, nagy kristálytisztasággal szintetizálnunk. Nagy öröömre, az X-zeolittól eltérve, az Y-zeolit protonformája, H-Y az ammóniumkationos csere és azt követő hőkezelés után is megtartotta eredeti kristályos struktúráját. Ezt az anyagot 1957 végén katalizátorként szénhidrogének izomerizálására és krakkolására is megvizsgáltuk.

Az első kísérlet folyamán **dr. Boyle**, akire a kísérletek felügyeletét bízta, jelentette, hogy egy kísérleti nehézség merült fel, valószínűleg a reaktorban elhelyezett platina-hőmérő nem funkcionál, ugyanis nagy katalitikus konverziókat észleltek igen alacsony hőmérsékleteken. E kísérlet szerint a reakciókhoz szükséges hőmérséklet kb. 150 °C-kal alacsonyabbnak mutatkozott az ipari standard  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  gél katalizátorhoz képest. Az ezt követő ismételt kísérletek az első kísérlet eredményeit megerősítették, ami szerint a platina hőmérő jól működött. A 150 °C-kal alacsonyabb reakcióhőmérséklet kinetikai értékelése szerint a savas Y-zeolit katalizátor mintegy 4-6 nagyságrenddel — egymilliószor — aktívabbnak mutatkozott, mint az iparban alkalmazott  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  gél katalizátor.

A H-Y zeolitkatalizátor felfedezését követte a második kísérleti észlelet, miszerint a több vegyértékű kationos Y-zeolit savas katalitikus hatása aktivitásban megközelíti a fent leírt H-Y aktivitását. Emellett az eredmények azt is mutatták, hogy a zeolit pórusok  $\sim 7$  Å-ös méretével kapcsolatos diffúzióra vonatkozó aggodalmak alaptalannak bizonyultak. Ezek az eredmények meggyőzték arról, hogy a zeolitkatalizátorok a szénhidrogén kémia terén új látóhatást nyitottak.

E felfedezéseket két irányú kutató aktivitás követte. Az első feladat a fő ipari alkalmazások laboratóriumi méretű meghatározása és az ezzel kapcsolatos eredmények szabadalmaztatása volt. A másik feladat a kristályon belüli pórusok kémiájának tudományos vizsgálata lett.

1957-ben az Y-zeolit létezése laboratóriumunkon kívül nem volt ismert. Létezése ipari titokként volt kezelve, egészen 1960-ig, amikor felfedezésünkről a második International Congress on Catalysis-on beszámoltam, először írva le ezt az új zeolitot és annak katalitikus tulajdonságait. Az 1957 és 1960 közötti időszakban a H-Y-zeolit és több-vegyértékű kationos Y-zeolit kompozícióira és katalitikus alkalmazásaira vonatkozó szabadalmak, a magam és legközelebbi munkatársak mint feltalálók nevében lettek bejelentve, először az USA-ban és azt követően az iparilag fejlett országokban. Ezeket az alapvető szabadalmakat, amelyek a nagy pórusú savas zeolitok (nemcsak az Y-zeolit) kompozícióit és kőolajfinomítási alkalmazásait (krakkolás, izomerizálás, hidrokrakkolás) védtek, később az USA legfőbb bírósága is megerősítette. Ezek a szabadalmak biztosították az Y-zeolit royalty alapon való ipari értékesítését a Union Carbide Corp. részére, és ezeket a szabadalmakat az azt használó kőolajipar a szabadalmak teljes élettartamán át elismerte.

Az Y-zeolit gyakorlati bevezetése a katalitikus krakkolás ipari technológiájába a Mobil Oil alkotó mérnöki munkájához fűződik. Az egymilliószor



megnövekedett aktivitás forradalmi újításokat igényelt az ipari technológiában is. A reakcióidőt az azelőtt alkalmazott 4-5 percről 2-3 másodpercre kellett csökkenteni. Ez végül is, több evolúciós lépésen keresztül, az ún. "riser reactor" bevezetését eredményezte. A hidrokrakkolásban a kaliforniai Unocal és az én kutatócsoportom a Union Carbide-nél együttesen dolgozta ki az új zeolitalapú hidrokrakk technológiát. Hasonlóképpen, a paraffin-izomerizáló technológia az európai Shell Oil és a Union Carbide együttes munkájának az eredménye. Az Y-zeolit nagyipari bevezetése mögött számos kémiai és mérnöki felfedezés rejlik.

A kristályos H-Y-zeolit óriási aktivitásának fő előnye főképpen a reakciók szelektivitásának megnövekedésében rejlik, ami részben a nem katalitikus reakciók kiszorításának következménye. A krakkolásnál emellett az Y-zeolit ún. oldószerhatása nagymértékben meggyorsítja a kétmolekulás reakciólépéseket, ami a stabilis aromás szénhidrogének képződéséhez és következésképpen kevesebb gáztermékhez és lényegesen megnövelt benzinhozamhoz vezetett.

Az Y-zeolit katalizátor bevezetéséhez kapcsolódó gazdasági előnyt, a mintegy 15-20%-kal megnövelt benzinhozam eredményeként, a katalitikus krakkolásnál az USA-ban mintegy 5 milliárd dollárra becsülik évente. A hidrokrakkolásnál az Y-zeolit katalizátor bevezetése a benzinyártó technológiánál a katalitikus krakkoláshoz hasonló irányú benzinhozamot és gazdasági előnyöket hozott. Ezek miatt a 60-as évek közepétől e két eljárásban a benzinyártás terén az Y-zeolit teljesen kiszorította a korábban alkalmazott katalizátorokat, és mindmáig ezen technológiák bázisául szolgál.

Az Y-zeolit széles körű ipari alkalmazását a benzinyártás technológiájában további fontos felfedezések követték az új zeolitok szintézise és azok alkalmazása terén. Ennek következményeként ma a világ kémiai és kőolajipara területén a zeolitok az ipari katalizátoroknak mintegy felét teszik ki. Csúpan a katalitikus krakkoló eljárás évenként több mint 300 000 tonna Y-zeolit alapú katalizátort használ.

A Union Carbide Corp. 1961-ben engem bízott meg a New York mellett újonnan alakuló Központi Kutató Intézet katalízis és felületi kémiai osztály szervezésével és vezetésével. Itt olyan munkatársakat választottam, akik a kristályok és felületek kutatására alkalmas módszerekben specializálódtak, mint röntgendiffrakció, NMR-, IR-, ESR-spektroszkópia és elméleti kémia. Emellett az intézetben az abban az időben magániparban levő egyetlen 15 kilós töltésű uránium nukleáris reaktor állt nagy energia sugárzási kutatómunka rendelkezésére. Mindez módot adott a zeolit-kémia mélyebb tanulmányozására.

Az 1957-ben tett felfedezéseken alapuló hatalmas ipari fejlődés mellett érdemes egy pillantást vetni a katalitikus folyamatok alapjául szolgáló, kristályon belüli kémiára is. A zeolitkristályon belüli egyforma pórusok, az Y-zeolit esetében mintegy  $7 \text{ \AA}$  átmérővel és a  $12 \text{ \AA}$  méretű gömbszerű összekötött nyílásokkal egy átmeneti állapotot teremtenek a pórustalan kristályok belsejében és a kristályok külső felületén uralkodó fizikai és kémiai körülmények között. A lényeges itt az atomok kristályos rendezettsége miatt a kristályon belüli pórusok felületén elhelyezkedő ionok elektrosztatikus térereje és ehhez fűződő kémiája. Az erős elektrosztatikus terek következménye az erős polarizáció, ami nagyban elősegíti a savas katalízist, másrészt a pórus-felületen elhelyezkedő kationok megnövekedett elektronaffinitása. Mindezek következménye az alumíniumion döntő hatása sómolekulák befogadására.

A 60-as évek technológiai fejlődésére jellemző, hogy 1961-ben **Dempsey Dr.** munkatársammal a zeolitpórusok elektrosztatikus térerejének számítását még kézi számológépekkel kezdtük, de pár hónappal később az első "main frame" IBM-komputerrel fejeztük be.

A komputer bevezetésével egyben az elmélet a kémiai kutatás hatásos komponensévé vált. A számításaink megerősítették feltevéseinket. Valóban, mintegy  $1-2 \text{ V/\AA}$  méretű térerősséget találtunk a zeolitpórusok felületén elhelyezkedő több vegyértékű kationoktól kb.  $3 \text{ \AA}$  távolságban, ahol a polarizáció hatásos az adszorbeált molekulák legközelebbi atomcsoportján.

Az elektrosztatikus hatás fizikai és kémiai következményeit tovább vizsgálva egy sor új kémiai effektust találtunk. Fizikai szempontból a nagy térerősség erős polarizációt okozott, amelynek fizikai következménye a poláris vagy polarizálható molekulák erős adszorpciója, és az ilyen adszorbeált anyagok nagy koncentrációja. Az utóbbi jelenség a katalitikus krakkoló eljárásnál a zeolit katalizátor különlegesen előnyös kémiájának alapjául szolgál a kétmolekulás reakciólépések kinetikai gyorsításában. Kémiai hatás szempontjából az erős elektrosztatikus erőter főbb következményei az ionos anyagokhoz való rendkívül erős affinitás, a polarizálható molekulák ionizálása, valamint a zeolit pórusfelületén elhelyezett kationok megemelkedett elektronaffinitása. Az utóbbi az ezen kationok alacsonyabb vegyértékre való törekvésére irányult. Mindezen hatásokat számos érdekes és sok esetben egyedülálló kémiai példával sikerült bemutatni, például a stabilis  $\text{Ni}^+$  ion, sőt az alkáliionok új "subvalent" alakja, mint  $\text{Na}_4^{3+}$ ,  $\text{K}_6^{5+}$  stb. Mindezek a jelenségek a zeolitkristályon belüli pórusok kémiáját hathatósan szemléltették.



A savas Y-zeolit katalizátor és az ezt követő újabb savas zeolitok felfedezése nagy tudományos és ipari fejlődést hozott, lényeges gazdasági előnnyel a kőolaj és a petrokémiai iparok részére. Ezzel szemben, a legutóbbi évekig a savas zeolitkatalizátorok erős savasságának és ezzel járó óriási katalitikus aktivitásának alapvető okát nem tudtuk megfejtetni. Hosszú kutatások után, amelyek a szilárd anyag és felületi módszerek rendelkezésére álló spektroszkópia módszereinek egész sorát alkalmazva, a megoldás a kémiai kötés-elmélet és a szilárdanyag-kémia elvein alapszik.

A savas zeolitokkal kapcsolatban két jelenséget kellett megmagyarázni. Először mi az oka a H-zeolitok különböző kristályszerkezetétől függő saverősség-különbségeknek, másrészt és főképpen, mi az oka a kristályos H-zeolitok megnövekedett saverősségének a hasonló összetételű amorf szilika-alumina-gélhez képest.

A különböző kristályrácsú H-zeolitok közötti savasság különbsége a kémiai kötés elméletre, kvantummechanikai megfontolásra vezethető vissza. Minél nagyobb az Al-O-Si kötés szöge, annál nagyobb lesz ezen kötések "s" karaktere. Növekvő "s" karakter az Al-O<sup>H</sup>-Si csoport fémoxygen kötéseiben következőképpen csökkentett "s" karaktert enged meg az O-H kötésben. Továbbá, minél kisebb az O-H kötés "s" karaktere, annál gyengébbé válik ez a kötés, és ezzel együtt csökken az Al-O<sup>H</sup>-Si atomcsoport és ezzel a zeolit deprotonálási energiája.

Mivel a sav erőssége a protonátadás — deprotonálás — energiájának csökkenésével fordítva arányos, növekvő Si-O-Al-kötésszögek ( $110 \rightarrow 140 \rightarrow 170^\circ$ ) csökkenő deprotonálási energiával és következőképpen növekvő saverősséggel járnak. Valóban, az ismert zeolitok Si-O-Al-kristálysöge és saverőssége a fenti elvet követi. Emellett az egyes O-H-csoportok saverőssége a továbbiakban még az alumíniumkoncentráció (fordított arányban), a kristálysűrűség és a kémiai összetétel függvénye.

A kristályos H-zeolitok és a hasonló összetételű amorf szilika-alumina-gélek közt észlelhető óriási katalitikus aktivitás különbség (4-6 nagyságrend) a zeolitkémia legfontosabb jelensége. Véleményem szerint ez a jelenség az alábbi megfontolásokkal magyarázható.

Amint jól ismeretes, a kristályos zeolit és amorf szilika-alumina-gél savassága a tetraéderesen koordinált alumíniumionok jelenlétével függ össze. Ez okozza az  $(AlO_4)$ -csoportok negatív töltését és ennek következtében a negatív töltést kompenzáló kationok, beleértve a proton jelenlétét. Az  $Al^{3+}$  ionok elektronkonfigurációját tekintve ezen ionoknak legstabilisabb formája

(a tetraéderes koordinációban) az  $sp^3$  konfiguráció  $110^\circ$ -hoz közel álló kötésszögekkel. Négy egymáshoz hasonló  $sp^3$  típusú  $Si(Al)-O$  kötés esetén az  $O-H$  kötés maximális "s" karaktert és következésképpen nagy deprotonálási energiát és minimális savasságot kap.

Amorf anyagok, mint a szilika-alumina-gél, elvárhatóan erre a kémiailag legstabilisabb formára törekednek, és ennek következtében az itt képződő  $O-H$ -csoportok gyenge savak. Ezzel szemben a zeolitkristályokban, és különösen a szilíciumdús zeolit kristályaiban, a  $Si-O-Si$  kötések, és következésképpen az ezen csoportokkal szimmetria szerint konformáló  $Si-O-Al$  kötések is, nagyobb kötésszöget preferálnak ( $140-170^\circ$ ). Ez az alkáli kation alakban szintetizált zeolitokban nem okoz stabilitási problémát, az alkálíkationok kis elektronaffinitása miatt ( $\sim 5$  eV). Ezzel szemben, a zeolitok H-zeolit formájában a proton nagy elektronaffinitása következtében az  $(AlO_4)$  csoporthoz tartozó  $O-H$  kötések "s" karaktere lényegesen kisebb lesz és ezzel a saverőssége növekszik. Mivel ez a  $Si-\overset{H}{O}-Al$  csoportok stabilitása (szimmetriavesztés) szempontjából előnytelen, az alumíniumdús zeolitok ( $Si/Al < 2$ ) proton formája mindig elveszti kristályosságát. Csupán szilíciumban gazdag zeolitok tartják meg a H-zeolit kristályosságát, mert itt a nagyobb számban lévő  $Si-O$  kötések képesek a meggyengített  $Si-\overset{H}{O}-Al$ -csoportok stabilitásvesztését kompenzálni. A kémiai változás fő oka a proton óriási elektronaffinitása ( $\sim 14$  eV) az alkálíkationokhoz képest ( $Na^+ = 4,5$  eV). Ennek közvetlen következménye az  $Al-O$  kötések polarizálása és gyengítése. További megfontolás a kristályosság megtartása irányában maga a kristályenergia, ami hozzájárul a  $Si-\overset{H}{O}-Al$ -csoportok további stabilizálásához. Tehát a kristályosság megtartását — vagy elvesztését — a termodinamika szabályozza: amíg a többlet  $Si-O-Si$  kötések és a kristályenergia kompenzálja a  $Si-\overset{H}{O}-Al$ -csoportok instabilitását, a kristályosság megmarad és a  $Si-O-Al$  kötésszögek a  $Si-O-Si$ -csoportok által preferált nagy kötésszöget megtartják. Az alumíniumdús H-zeolitok esetében a kristályosság elvész. Kristályszerkezet-vesztés esetén az amorffá vált anyag a kémiailag stabilis és egyben gyenge savas  $O-H$  kötést képez. Itt nincs kristályenergia, amely az  $sp^3$  konfigurációt és az ezzel járó  $Si-\overset{H}{O}-Al$  kötésszög csökkentését megakadályozhatná. Viszont a kristályos H-zeolit, a kristályosság megtartása következtében erős savvá változik. Ez esetben az erős savasság mind rövid távú, mind hosszú távú (kristályosság) hatások következménye.

A zeolitok kémiaja az utóbbi évtizedek nagy tudományos és ipari fejlődése ellenére nem lezárt fejezete a kémiának. A zeolitpórusok különleges kémiaja, a zeolitkristályrács tetraéderes koordinációjú kationjainak ismert koordinációs flexibilitása új lehetőséget kínál. Különösen fontos, hogy az utóbbi években bebizonyosodott, hogy a zeolitok kristályrácsában az alumínium- és szilíciumkationok több mint tíz fémelem kationjaival, beleértve átmeneti fémeket, kicserélhetők.

Ha összehasonlítjuk a kémiailag nagy hatásfokú biokatalizátorokat az iparban használt szilárdanyag-katalizátorokkal, úgy azt találjuk, hogy míg a biokatalizátorok aktív centrumai egymással azonosak, addig az ipari szilárd anyag katalizátorainak aktív centrumai a kémiai és strukturális tulajdonságok széles spektrumát képviselik.

A fent említett zeolittulajdonságok újabb lehetőséget nyújtanak olyan új generációjú katalizátorok szintézisére, amelyeknek aktív centrumai azonosak, s amelyek ezt a szelektivitási előnyt a zeolitok nagy stabilitásával párosíthatják. Továbbá a zeolitkristályrácsok megfelelő megválasztásával az aktív centrumok szimmetriáját úgy lehetne megválasztani vagy akár megváltoztatni, hogy lehetővé tegyék az optikailag aktív molekulák szintézisét. Emellett, a zeolitok szintézise terén, a nagyméretű kristályok különösen lapos, lemez alakú kristályok szintézise megengedné a zeolitok membránként való alkalmazását mind katalízis, mind anyagelválasztás terén. Ez utóbbi lehetőségek lényeges fejlődést eredményeznének az ipari alkalmazások területén.





## MOLIBDÉNBAZISÚ KATALIZÁTOROK KÉNFELVÉTELE ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAIK\*

PAÁL ZOLTÁN, a kémiai tud. doktora, DOBROVOLSZKY MÁRIA,  
KORÁNYI TAMÁS, a kémiai tud. kandidátusa és TÉTÉNYI PÁL, az MTA rendes tagja

Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézete,  
H-1525 Budapest, Pf. 77.

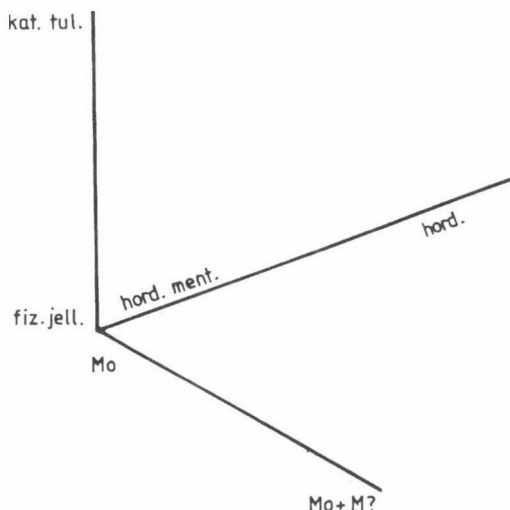
A molibdéntartalmú és 8-10 csoportba tartozó fémekkel (általában kobalttal, ritkábban nikkellel) promoteált katalizátorokat széleskörűen alkalmazza a kőolajfeldolgozó ipar. Elsősorban a hidrogénező kéntelenítés (hidrodeszulfurálás — HDS) során terjedt el alkalmazásuk /1, 2/, felhasználják azonban a katalizátorokat a hidrogénező oxigénmentesítés (hidrodeoxigénezés — HDO) és a hidrogénező nitrogénmentesítés (hidrodenitrogénezés — HDN) reakciókban is /3–6/.

E reakciók közös lépése az X-R-kötés (ahol X = S, N, O) hidrogenolitikus hasítása, amelynek eredményeképpen  $H_2S$ ,  $NH_3$ , illetve  $H_2O$  kiválása révén szénhidrogén képződik. A kőolajfrakciókból és a szénecseppfolyósítás útján előállított folyékony termékből e reakció útján távolítható el az a jelentős mennyiségű kén, oxigén és nitrogén, ami a továbbfeldolgozást gátolja mind katalizátormérgező, mind környezetszennyező hatása révén.

A HDS-, HDO-, HDN-folyamatokban a katalizátorokat szulfidált állapotban alkalmazzák. A 8-10 csoport fémeit /M(8-10)/ — legtöbbször nikkelt vagy kobaltot — tartalmazó molibdén, illetve volfrám-szulfid katalizátorok aktivitása meghatározott  $M(8-10)/MoS_x$ , illetve  $M(8-10)/WS_x$  összetételnél az egyedi fémszulfidok összeadott aktivitását jelentős mértékben meghaladja a HDS-reakcióban /7–10/ (szinergetikus hatás). Hasonló szinergetikus effektus mutatkozik a HDO /11/ és HDN /6/ reakciókban, valamint a naftalin hidrogénezésében is /6, 11/. A szinergia jelensége mind a hordozós, mind a hordozómentes katalizátorok esetében tapasztalható /8/.

---

\*Készült a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának az 1994. évi akadémiai közgyűléshez csatlakozó ülésén elhangzott előadás alapján.



1. ábra. A vizsgálatok alapvető irányainak sémája

HDS-, HDO- és HDN-reakciók és a szulfidkatalizátorok hatásmechanizmusa már több évtizede és jelenleg is széles körű vizsgálatok tárgyát képezi. Jól mutatja ezt, hogy a legutóbbi nemzetközi katalízis-konferenciákon, az 1992-ben Budapesten tartott 10. Nemzetközi Katalízis Kongresszuson, az 1993-as montpellier-i első Európai Katalízis Konferencián külön szekciók keretében vitatták meg az e tárgykörben bemutatott előadásokat.

A HDS-reakciók katalizátorainak hatásmechanizmusával foglalkozó kutatások általában a teljesen (vagy erősen) szulfidált katalizátorokra vonatkoznak. Az intézetünkben mintegy 10 éve kezdődött kutatások általános jellemzője, hogy a katalitikus fázisnak a katalizátor kénhidrogénes vagy tiofénes kezelésének előrehaladása során történő kialakulására és e szilárdfázisú reakció, valamint a párhuzamosan mért katalitikus viselkedés (aktivitás és szelektivitás) közötti kapcsolat tisztázására irányulnak.

Vizsgáltuk az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós és hordozómentes  $\text{MoO}_x$ -,  $\text{CoMoO}_x$ -, valamint Ru-, Pd-, Ir-, Pt-tartalmú kalcinált és redukált  $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok kénfelvételét, HDS-aktivitását és -szelektivitását, továbbá egyes fizikai jellemzőit (beleértve elektronspektroszkópiás vizsgálatukat). Kiegészítésként a kénfelvétel és a katalitikus hatás közötti összefüggések jobb áttekintése érdekében teszt-reakcióként alkohol (ciklohexanol) dehidrogénezését és dehidratálását is alkalmaztuk.

Vizsgálataink alapvető irányait sematikusán az 1. ábra szemlélteti.



## 1. A Mo-bázisú katalizátorok kénfelvételéről

### 1.1. Hordozómentes katalizátorok

Vizsgálataink egy részét hordozómentes  $\text{MoO}_x$ -, valamint  $\text{CoMoO}_x$ -katalizátorokkal végeztük. A  $\text{MoO}_3$ -at ammónium-heptamolibdátból (AHM) szárítás, majd 4,5 órás, 723 K hőmérsékletű kalcinálás útján állítottuk elő /12/. A különböző kobalttartalmú Co-Mo katalizátorokat AHM és kobaltnitrát megfelelő összetételű oldataiból bepárlás, szárítás és levegőn törtéző 4 órás kalcinálással állítottuk elő /13, 14/. A Co moláris aránya  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  0,17, 0,38, 0,50 és 0,68 volt. Ezt követően a mintákat  $\text{H}_2$  áramban kezeltük. A kalcinált mintákban az XRD-vizsgálatok /14/  $\text{MoO}_3$ -at és  $\text{CoMoO}_4$ -et mutattak ki. 1:1 Co-Mo molaránynál az anyag tiszta  $\text{CoMoO}_4$ -ból állt. A CoMo-mintákban dörzsölésre szobahőmérsékleten  $\text{a-CoMoO}_4 \rightarrow \text{b-CoMoO}_4$  átalakulás játszódott le, amit az ibolyaszínű minta sötétzöld színre válása mutatott. XRD b- $\text{CoMoO}_4$ -fázist nem detektált, az átalakulás valószínűleg csak a felületi rétegekben játszódott le. A felületmérési adatok azt mutatták, hogy a b-módosulatot tartalmazó minták felülete a hidrogénes kezelés után jelentősen meghaladta az a- $\text{CoMoO}_4$ -minták fajlagos felületét. Hidrogénes kezelés után is kimutatható volt a  $\text{MoO}_3$ - és  $\text{CoMoO}_4$ - (egyes esetekben a  $\text{MoO}_2$ )-fázis jelenléte, de az XRD-sávok kiszélesedése gyenge kristályosságra utalt.

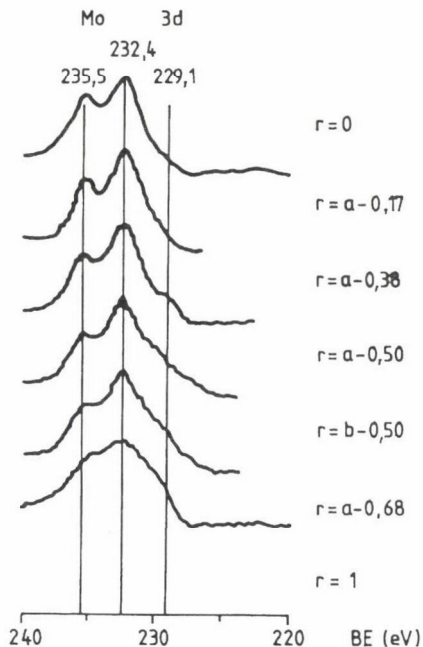
A 2. ábrán látható XPS felvételek /14/ szerint hidrogénes kezelés után a  $\text{MoO}_3$  spektrumában  $\text{BE} = 229,1 \text{ eV}$ -nál\* egy kis váll tűnik fel, ami arra mutat, hogy a  $\text{MoO}_3$  molibdénjéből kismértékben Mo(IV) képződött. Ezt a  $\text{MoO}_2$ -fázis XRD-vizsgálattal bizonyított megjelenése is mutatja /15/.

A Mo(IV) megjelenése a katalitikus aktivitásban is megmutatkozik /16/. A hidrogénnel kezelt minta katalizálta a ciklohexán dehidrogénezését, szemben a redukálatlan  $\text{MoO}_3$ -mal, amely e reakcióban aktivitást egyáltalán nem mutatott.

A kobaltot tartalmazó mintákban a Mo(IV) aránya az XPS-spektrumok adatai szerint nagyobb, mint molibdén-oxidban, növekvő Co-tartalomnál pedig a Mo(IV)-re jellemző sáv intenzitása a Mo(VI)-ra jellemző  $\text{BE} = 232,4 \text{ eV}$ -nál észlelt sáv intenzitásához képest növekszik (2. ábra). Ezzel összhangban vannak a minták súlyvesztésére vonatkozó adatok /14/ is, növekvő Co-tartalomnál a redukció (az oxigénvesztés) mértéke növekszik.

---

\*BE = kötési energia (binding energy).



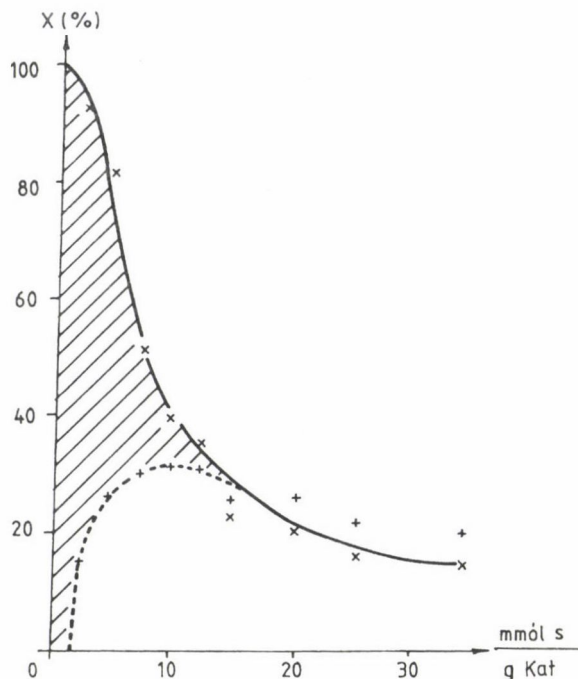
2. ábra.  $H_2$ -áramban kezelt (673 K, időtartam 2 óra) hordozómentes Mo- és CoMo-katalizátorok Mo 3d XPS spektrumai /14/

A hordozómentes katalizátorok többségénél a kénfelvételt, illetőleg a kénes kezelés hatását tiofén modellvegyület reakcióival vizsgáltuk. A termékek összetételét 18% szkvalánt tartalmazó 2 m hosszúságú Chromosorb P oszlopon elemeztük. A tiofént és a szénhidrogéneket lángionizációs detektor, a tiofént és az elreagálása folytán képződő  $H_2S$ -t lángfotometriás kéndetektor segítségével határoztuk meg /13/.

Tiofén és a kalcinált-redukált katalizátor kölcsönhatása során az alábbi két főreakció játszódik le (ha figyelmen kívül hagyjuk a kis mennyiségben keletkezett tetrahidrotiofént, a butánt, valamint a másodlagos termékként képződő  $C_1$ - $C_3$  szénhidrogéneket és a katalizátor kokszosodását):



A katalizátor szulfidáltságának mértékére a  $H_2S$ -kiválás és a tiofénkonverzió mértékének különbségéből lehetett következtetni. A 3. ábra ennek pél-



3. ábra. A tiofén konverziójának (x) és a  $H_2S$ -képződés mértékének (+) változása a katalizátoron áthaladt tiofén mennyiségének függvényében. A katalizátor összetétele:  $r = 0,5$ ; (b-CoMoO<sub>4</sub>), tömege: 0,1 g.  $T = 673\text{ K}$  /13/

dájaként az 1:1 kobalt—molibdén arányú katalizátorral kapott görbékét tünteti fel /13/. A különböző Co:Mo arányú katalizátorok kénfelvételére vonatkozó, a görbék alapján számolt adatokat az 1. táblázat tartalmazza. Ezek elég jól egybeesnek az XPS-mérésekkel /14/ kapott adatokkal. A táblázat

1. táblázat

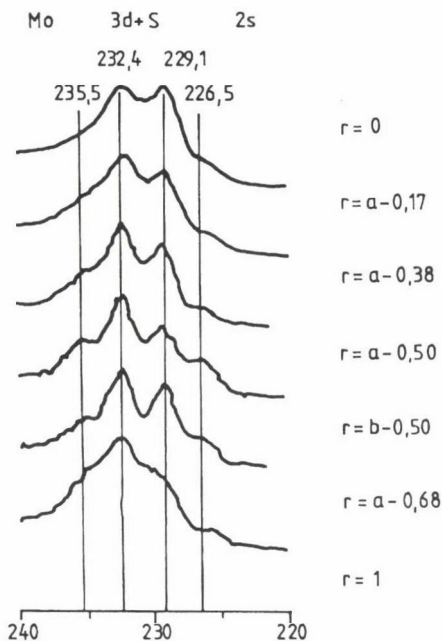
A hordozómentes Co:Mo-katalizátorok kénfelvételének mértéke a tiofén-konverzió és  $H_2S$ -képződés összevetése, valamint XPS-adatok alapján.  $T = 673\text{ K}$

1. Kénfelvétel	0	a-0,38 <sup>x</sup>	a-0,50 <sup>x</sup>	a-0,50 <sup>xx</sup>	b-0,50
$10^{21}\text{ mol/g kat}$	0,89	2,89	4,03	3,13	3,07
2. $S/(Co + Mo)$ XPS:		0,67	0,54	—	0,61
1-ből számított:	0,21	0,56	0,73	0,57	0,56

<sup>x</sup> $H_2$  előkezelés 120 perc;  $H_2/T$  (35:1) 70 perc

<sup>xx</sup> $H_2$  előkezelés 1920 perc;  $H_2/T$  (35:1) 70 perc





4. ábra. Szulfidált  $\text{MoO}_x$ , illetve  $\text{CoMoO}_x$  molibdénjének XPS-spektrumai /14/

adatai ezen felül utalnak arra is, hogy nincs jelentős eltérés a 2 órás és 16 órás hidrogénes előkezeléssel készített katalizátorok kénmegkötő képességének mértékében.

XPS-méréseink eredményei azt mutatják (4. ábra), hogy a tiofénés kezelés eredményeképpen a  $\text{Mo(IV)}:\text{Mo(VI)}$  arány mind a tiszta molibdén-oxid, mind a Co-tartalmú molibdén-oxidok esetében jelentős mértékben nő a H-ben kezelt mintákhoz képest (2. ábra). Az XPS-mérések eredményei azt is mutatják /14/, hogy a hidrogénben kevésbé redukálódó Co is jobban redukálódik a tiofénés kezelés hatására, de ezt a folyamatot a Mo redukciója megelőzi. Tiszta és 50 atom% kobaltot tartalmazó  $\text{MoO}_x$  XPS-spektrumait vizsgáltuk a tiofénés kezelés előrehaladásának különböző szakaszaiban /17/. Megállapítottuk, hogy a szulfidálás befejezése (vagyis a  $\text{H}_2\text{S}$  áttörése) előtt a CoMo felületi rétegek kobalttartalma alig tér el a térfogati aránytól (52%), a szulfidálás befejeztével viszont jelentős mértékben (90%-ra) növekszik a felületi kobalt aránya. Hasonló felületi dúsulás azonban nem tapasztalható az igen kis (1,5%) Co-tartalmú katalizátornál, amelynek főleg molibdénje szulfidálódik. Ebből arra következtettünk, hogy a felületi kobalt dúsulását megelőzi a szulfidá-

lás. A felületi kobalttartalom megnövekedését — ennél az előkezelésnél — a  $\text{MoS}_2$  és  $\text{Co}_9\text{S}_8$  kükön kristályokká szegregálódása kíséri, amit elektronmikroszkópos felvételek bizonyítanak /18/.

Az XPS-spektrumok tanúsága szerint /17/ a kobaltban szegény Mo-katalizátor néhány perces tiofénes kezelése nem vezet a  $\text{Mo(VI)}$  kimutatható tömbi redukciójához, ehhez Co jelenléte szükséges. Feltételezzük, hogy a tiofénből kihasadó kénatomok az anionhiányos  $\text{Mo(IV)}$ -helyekkel reagálnak elsősorban. Az anionvakanciák gyakorlatilag felhasználják az összes képződő kénhidrogént, ezért az a gázfázisban nem jelenik meg. A S/Mo arány azonban már e szakaszban is jelentős, értéke a tiszta  $\text{MoO}_x$ -ben 0,32. Ez arra mutat, hogy a tiofénből kilépő  $\text{H}_2\text{S}$  elsősorban a  $\text{MoO}_2$  oxigénjével cserél, kevésbé hoz létre új anionhiányos helyeket. Az 50% kobalttartalmú katalizátornál viszont a S/(Co+Mo) atomarány már kismértékű tiofénes kezelés után is meghaladja az 1-et, értéke 1,26. Ez azt bizonyítja, hogy a kén és az anionvakancia közötti reakció könnyebb, mint az O-S csere.

Kevesebb adatunk van a hordozómentes katalizátorok közvetlen  $\text{H}_2\text{S}$ -felvételére vonatkozóan. E méréseket radioaktív kénrel jelzett kénhidrogénnel ( $\text{H}_2^{35}\text{S}$ ) végeztük /12, 15, 19/. Impulzusrendszerben  $\text{H}_2$ -vívógázba váltakozva vezettük be a fiofén (vagy más reagáló anyag) és a  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  impulzusait. A radioaktivitás mérlegéből határoztuk meg az egy-egy impulzusból visszatartott összes kénhidrogén, majd a hidrogénnel és újabb reaktáns-impulzussal eltávolított (gyengén kötött), illetve e két mennyiség különbségeként az erősen kötött kén mennyiségét.

A kénhidrogén felvételét tiofénimpulzusokkal kezelt  $\text{MoO}_{2.8}$  ( $\text{MoO}_3:\text{MoO}_2 = 4:1$ ) és  $\text{CoMoO}_4$ -katalizátorokon vizsgáltuk /15/. Minden egyes tiofénimpulzust egy-egy  $\text{H}_2^{35}\text{S}$ -impulzus követett. Az eredmények alapján megállapítható (2. táblázat):

— Az egyes impulzusokból felvett és erősen kötődő  $\text{H}_2\text{S}$  mennyisége az impulzus sorszámának növekedésével gyorsan csökkent,  $\text{MoO}_{2.8}$ -katalizátornál az 1. impulzus,  $\text{CoMoO}_4$ -katalizátornál a 3. impulzus után többé-kevésbé állandó lett.

— Az erősen kötött  $\text{H}_2\text{S}$  mennyisége nem érte el a  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzus nagyságát.

— A  $\text{CoMoO}_4$ -katalizátor az első impulzusból háromszor, az összes impulzusból hatszor annyi  $\text{H}_2\text{S}$ -t kötött meg, mint a  $\text{MoO}_{2.8}$ . A  $\text{CoMoO}_4$  nagyobb kénfelvételi készsége összhangban van az 1. táblázatban szereplő adatokkal. A két katalizátor kénfelvételének jelentős különbsége egyébként azt bizonyítja, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  felvételét a külső diffúzió nem gátolja.

## 2. táblázat

Hordozómentes  $\text{MoO}_{2,8}$  és  $\text{CoMoO}_4$  katalizátorok  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  felvétele és a tiofén (T) konverziója impulzus rendszerben.  $T = 637 \text{ K}$ ;  $\text{H}_2^{35}\text{S}$ -impulzus:  $4,8 \times 10^{18}$  molekula; tiofénimpulzus  $3,8 \times 10^{18}$  molekula. Minta tömege:  $10^{-2} \text{ g}$

Impulzus sorszám	$\text{MoO}_{2,8}$		$\text{CoMoO}_4$	
	T $10^{17}$	$\text{H}_2^{35}\text{S}$ mol/imp.	T $10^{17}$	$\text{H}_2^{35}\text{S}$ mol/imp.
1.	8,82	15,1	24,1	45,1
2.	4,02	4,8	10,9	35,9
3.	4,41	4,4	11,1	35,0
4.	3,53	5,9	5,1	29,1
5.	3,58	—	3,9	29,9
6.	3,54	4,1	2,5	25,0
7.	3,68		2,0	
Összesen:	31,58	34,3	59,6	200

— A  $\text{MoO}_{2,8}$  kénfelvétele hat  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusból  $0,34 \times 10^{21}$  mol/g katalizátor, az elreagált tiofénből pedig  $0,35 \times 10^{21}$  mol/g katalizátor  $\text{H}_2\text{S}$  képződött. E két érték összege megközelíti a kénfelvételnél az 1. táblázatban szereplő mértékét ( $0,89$  mol/g katalizátor). A  $\text{CoMoO}_4$  kénfelvétele  $2 \times 10^{21}$ , a tiofénből képződő  $\text{H}_2\text{S}$  mennyisége  $6 \times 10^{21}$  mol/g katalizátor. E két érték összege is eléri az 1. táblázatban feltüntetett érték 65%-át. Figyelembe véve, hogy a kénfelvételt reprezentáló görbék /15/ tanúsága szerint a katalizátor a hatodik  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzus után még további  $\text{H}_2\text{S}$ -felvételre is képes lett volna, megállapíthatjuk, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  megkötésére vonatkozó közvetlen adatok összhangban vannak annak a kén megkötésére vonatkozó becslésnek az eredményeivel, amelyet a tiofénes kezelésnél alkalmaztunk.

Meg kell jegyezni, hogy a tiofénes és a kénhidrogénes kezelés hatásában jelentősek a különbségek. Elektronmikroszkópos vizsgálatokkal kimutattuk /18/, hogy a  $\text{CoMoO}_4$  kezelése  $\text{H}_2\text{S}$ -sel olyan felületet eredményez, amit a  $\text{MoS}_2$  majdnem teljesen beborít. A  $\text{MoS}_2$  folyamatos, 6-10 molekula vastagságú rétegeket képez a változatlanul maradt  $\text{CoMoO}_4$  mátrix részecskéit körülvéve. A Co bizonyára a  $\text{MoS}_2$ -be beépült állapotban van jelen, hiszen külön kobalttartalmú fázist (pl.  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -at) nem észleltünk. A tiofénes kezelés viszont — mint erről már említés történt — a  $\text{MoS}_2$ - és  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -kristályok szegregálódását és egyúttal a felületi Co-koncentráció növekedését eredményezi. A  $\text{MoS}_2$  rétegei vékonyabbak és töredezetebbek. A tiofén és  $\text{H}_2\text{S}$  hatása közti különbség kitűnik abból is (2. táblázat), hogy egy tiofén impulzus a  $\text{CoMoO}_4$ -minta  $\text{H}_2\text{S}$ -fel-



vételét csak akkora vagy kisebb mértékben gátolja, mint a tiofén reagálása során képződő  $\text{H}_2\text{S}$  teljes megkötődése esetén várható /6/.

Miután egy tiofénes impulzus a kokszosodásra vonatkozó vizsgálataink eredményei szerint /13/ e katalizátorokon szénképződést gyakorlatilag nem okoz, a tiofénnek a kénhidrogénét jelentősen meghaladó blokkoló szerepét más tényezőkkel — esetleg a tiofén öttagú aromás gyűrűjének adszorpciójával — magyarázhatjuk.

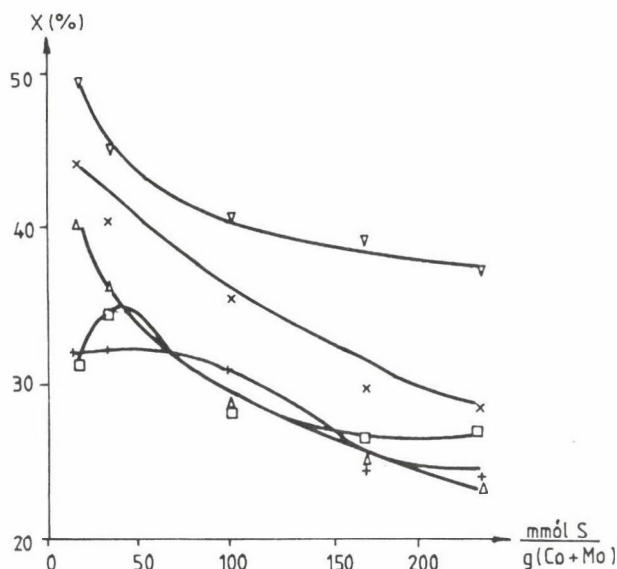
## 1.2. $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós katalizátorok

A molibdén-oxid bázisú katalizátorokat leggyakrabban  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós formában alkalmazzák, leginkább a  $\text{CoMo}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor ipari felhasználása terjedt el. Érthető tehát, hogy a kutatások is elsősorban ezzel a katalizátorral foglalkoztak. Az általunk végzett kutatások is nagyobb hányadban erre a katalizátorra (és a kobaltot nem tartalmazó  $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra) irányultak, de — főleg a katalitikus hatás kialakulásának jobb megértése érdekében — tanulmányoztuk más M(8-10) fémet (Ru, Pd, Ir, Pt) tartalmazó  $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok kénfelvételt és katalitikus viselkedését is.

A katalizátorok legelőnyösebb összetételét különböző  $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  arányú minták katalitikus tulajdonságainak összehasonlításával állapítottuk meg /13/. Az 5. ábrából látható, hogy maximális — a tiofénes kezelés hatására csak mérsékelten csökkenő — az  $r = 0,17$  minta katalitikus aktivitása. A molibdén és kobalt egymást követő, konsekutív impregnálásával készült minta aktivitása pedig jelentősen meghaladta a koimpregnált minta aktivitását. Mindennek figyelembevételével a katalizátorok többségének előállítását a következő módon történt /19/:

A  $\text{MoO}_x$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor előállításához (15%  $\text{MoO}_3$ ) Condea Pural Ng  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot (180  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ammónium heptamolibdát oldattal impregnáltunk. Az M(8-10) fémek valamelyikét tartalmazó katalizátorokat úgy állítottuk elő, hogy az előzőleg 12 tömeg%  $\text{MoO}_3$ -ot impregnált alumínium-oxidot 3% fémtartalomnak megfelelő mennyiségű  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$  vagy  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  megfelelő töménységű vizes oldatával pórustelítéssel impregnáltunk. A katalitikus és a kénfelvételi mérések a minták megfelelő szárítása, 723 K hőmérsékleten történő kalcinálása, majd  $\text{H}_2$  áramban 673 K-en történő kezelése után kezdődtek. (Az egyszerűség kedvéért az  $\text{O}_x$  jelzést a továbbiakban csak akkor tüntetjük fel a katalizátorok összetételében, ha ennek külön jelentősége van.)

A katalizátor fajlagos felületére, röntgendiffrakciós vizsgálatára (XRD), hőmérséklet-programozott redukciójára (TPR) és  $\text{O}_2/\text{H}_2$  titrálására vo-



5. ábra. A tiofén konverziójának függése a kénbetáplálás mértékétől ( $H_2$ /tiofén formában) különböző összetételű  $CoMoO_x/Al_2O_3$ - és  $MoO_x/Al_2O_3$ -katalizátorokon. Katalizátor:  $Co+MoO_3$ -tartalma 15%, tömege 0,1 g, előkezelés  $H_2$ -ben,  $T = 673\text{ K}$  /13/.

$\Delta$ ,  $\nabla$ ,  $\square$ ,  $+$ : rendre  $r = 0; 0,17; 0,38; 0,5$  (koimpregnált katalizátor),  $x:r = 0,5$  (konzekutíven impregnált katalizátor)

natkozó adatokat a 3. táblázat tartalmazza. A táblázatból látható, hogy az alumínium-oxid felületén a molibdén-oxid amorf állapotban van, összhangban a 20% molibdén-oxid-koncentrációt nem meghaladó  $Mo/Al_2O_3$  rendszerekre vonatkozó irodalomban közölt nagyszámú eredménnyel /20/. A minták egyikének fajlagos felülete sem éri el az alumínium-oxidét, aminek legvalószínűbb oka a molibdén fázis lerakódása az alumínium-oxid pórusaiban /21/. E csökkenés mértéke és az adalékfém szemcsemérete között korreláció nem mutatható ki, amiből arra következtethetünk, hogy a pórusok betömődésében általában a röntgenamorf molibdénvegyület játszhatja a főszerepet, de az  $M(8-10)$ -fém minőségének is hatása van.

Egyes  $RuMo/Al_2O_3$ - és  $Mo/Al_2O_3$ -katalizátorral végzett infravörös spektroszkópiai vizsgálatok előzetes eredményei azt mutatják, hogy ruténium hozzáadása a molibdént főleg polimolibdát alakban tartalmazó  $Mo/Al_2O_3$ -katalizátorhoz a polimolibdát  $MoO_3$ -má alakulását eredményezi /22/. Lehetséges, hogy a különböző fémek különböző mértékben fejtik ki ezt a hatást, ami a felületcsökkenés eltérő mértékében manifesztálódik.

3. táblázat

A Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-minták jellemző adatai

Katalizátor	Kristályszerkezet (XRD)	Fajlagos felület m <sup>2</sup> /g	$\frac{\eta_H}{\eta_M}$ (1)	$\frac{\eta_H^S}{\eta_M}$ (2)
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co(13 nm) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105	0,08	0,02
RuMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ru(13 nm) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	1,38	0,74
PdMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd(6 nm) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172	0,79	0,57
IrMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ir(15 nm) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	3,05	1,34
PtMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(17 nm) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145	1,10	0,60
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	röntgen-amorf	139	0,03	—

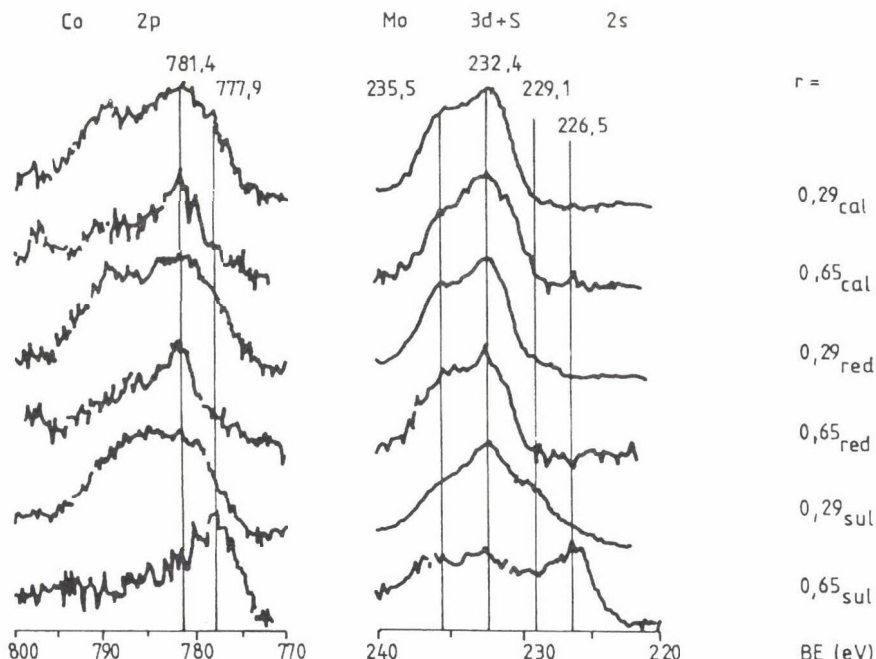
1.  $\eta_H$ : TPR útján mért hidrogénfelvétel  
(TPR 673 K-ig; CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 723 K-ig; Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1073 K-ig.)
2.  $\eta_H^S$ : O<sub>2</sub>-kezelés után mért hidrogénfelvétel
3.  $\eta_M$ : fématomszám a mintában

A Ru-, Pd-, Ir- és Pt-tartalmú minták TPR csúcsai 400–600 K hőmérséklet-tartományba esnek, a Co-tartalmú katalizátor csak 700 K felett redukálódik, a redukció következő fokozata 850–1050 K között következik be /19/. Ugyan-  
 ebbe a tartományba esik a Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TPR csúcsa is, a katalizátor TPR-görbéje  
 csak minimális H<sub>2</sub>-felvételt mutat ennél alacsonyabb, 720 K körüli hőmérsék-  
 leten.

XPS-vizsgálataink /23/ szerint a felületi Pd:Mo arány 0,09-nek adódott;  
 a 2. táblázat adatai alapján (feltételezve a /20/ hivatkozás alapján, hogy a  
 molibdén-oxid teljes mennyisége közelítőleg unimolekulás rétegben a felüle-  
 ten helyezkedik el) ez az érték 0,12. RuMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében az XPS Ru:Mo = 0,10  
 arányt mutat, a 2. táblázat adataiból 0,18 adódik. Figyelembe véve a két  
 módszer (az O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-titrálás és XPS) szempontjából felületinek tekinthető réte-  
 gek közötti jelentős különbséget, az eltérés elfogadhatónak tűnik. Az XPS-  
 spektrumokból kapott kisebb Ru- és Pd-értékek oka lehet, hogy a pórusok mé-  
 lyén elhelyezkedő fémetek az XPS nem észleli felületi komponensekként.

XPS-vizsgálataink /24/ eredményei azt mutatják (6. ábra), hogy a 0,29,  
 ill. 0,65 Co/(Co+Mo) arányú (összesen 13,3% MoO<sub>3</sub>-ot os CoO-ot tartalmazó)  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós minták kalcinált és hidrogénnel kezelt változatai spektrumai-  
 nak Mo 3d és Co 2p vonalai alig különböznek egymástól. Következésképpen  
 — ellentétben a hordozó nélküli CoMo-katalizátorokkal — a kalcinált  
 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-minta 2 órás hidrogénes kezelése (673 K hőmérsékleten) csak igen  
 kis mértékű redukciót eredményezett, ami összhangban van a már említett TPR-





6. ábra.  $R = 0,29$  és  $0,65$  összetételű  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós kalcinált,  $\text{H}_2$ -vel kezelt és szulfidált minták XPS-spektrumai. A modellvegyületek kötési energiáit a függőleges vonalak tüntetik fel /24/

eredményeinkkel is. A  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetében még kevésbé beszélhetünk redukcióról a hidrogénes kezelés során. Erre mutatnak a TPR-adatokon kívül a ciklohexán dehidrogénezésére vonatkozó vizsgálataink /25/ is. A  $\text{H}_2$ -vel kezelt  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ellentétben a hordozó nélküli  $\text{MoO}_{2,8}$ -dal) teljesen inaktív volt e reakcióban, amit — mint ismeretes — csak a  $\text{Mo(VI)}$ -nál alacsonyabb vegyértékállapotú molibdén-oxid, illetve a  $\text{MoS}_2$  katalizál.

Az  $\text{M(8-10)}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok kénfelvételét az e közleményben már említett és máshol részletesen leírt /19/ radioizotópos módszerrel mértük. Az impulzusrendszerben áramló hidrogénbe 30 percenként injektáltunk  $4,8 \times 10^{17}$   $\text{H}_2\text{S}$ -molekulából álló impulzusokat. Egy-egy mérőszorozat hat impulzusból állt. Más sorozatokban tiofén (T), illetve ciklohexanol (CHol) impulzusok váltakoztak  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusokkal (7 reagens, 6  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzus). Az első  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusokból felvett kén mennyiségére vonatkozó adatokat a 4. táblázat tartalmazza.

A táblázatban feltüntetett adatokból megállapítható, hogy két katalizátor között a kénfelvétel mértékében a maximális különbség is csak 85%, nagy-

4. táblázat

Kénfelvétel az első H<sub>2</sub>S-impulzusból

Katalizátor		Első impulzus			
		H 673 K	T	H 623 K	CHol
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	q <sub>t</sub>	9,74	9,52	7,73	5,11
	q <sub>e</sub> /q <sub>t</sub>	0,95	0,75	0,86	0,02
Co,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	q <sub>t</sub>	9,10	9,23	7,25	7,05
	q <sub>e</sub> /q <sub>t</sub>	0,95	0,93	0,88	0,86
Ru,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	q <sub>t</sub>	6,82	6,44	6,35	8,29
	q <sub>e</sub> /q <sub>t</sub>	0,92	0,82	0,89	0,85
Pd,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	q <sub>t</sub>	8,43	7,65	4,64	9,32
	q <sub>e</sub> /q <sub>t</sub>	0,93	0,64	0,84	0,65
Ir,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	q <sub>t</sub>	12,25	8,48	10,81	5,77
	q <sub>e</sub> /q <sub>t</sub>	0,97	0,77	0,96	0,94
Pt,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	q <sub>t</sub>	9,02	6,90	8,01	10,81
	q <sub>e</sub> /q <sub>t</sub>	0,94	0,77	0,96	0,93

q<sub>t</sub>: az összes felvett S mennyisége 10<sup>-2</sup> molekula/(n<sub>Mo</sub> + n<sub>M</sub>).imp.

q<sub>e</sub>: az erősen kötött S mennyisége 10<sup>-2</sup> molekula / (n<sub>Mo</sub> + n<sub>M</sub>), ahol:

n<sub>Mo</sub>, n<sub>M</sub>: a mintában levő Mo és M(8-10) atomok száma;

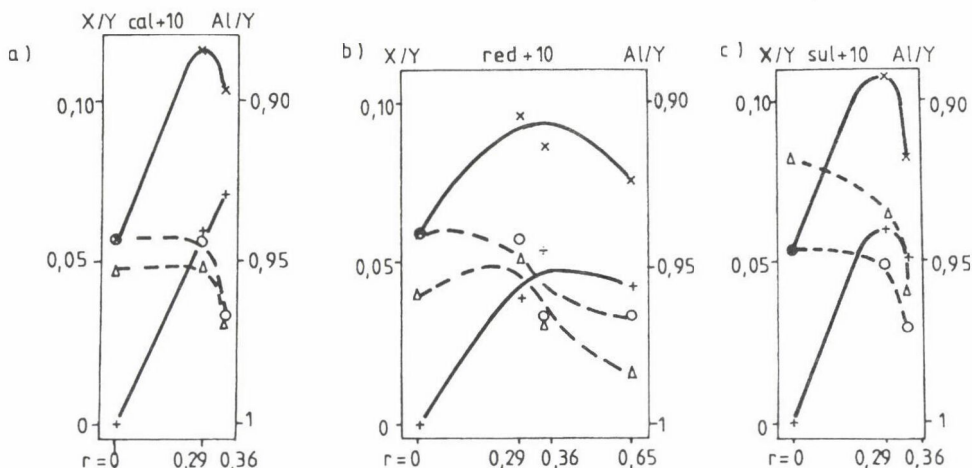
H: H<sub>2</sub>S közvetlen injektálása H<sub>2</sub>-be, reagens előzetes injektálása nélkül;

T: tiofén;

CHol: ciklohexanol.

ságrendi különbségek tehát nincsenek az egyes katalizátorok között. Lényeg-  
telenek a különbségek (a reagenssel nem kezelt katalizátoroknál) az erősen  
kötődő kénnek a teljes felvételhez viszonyított arányaiban sem. Nincs szig-  
nifikáns különbség a kénfelvétel mértékében, az erősen kötődő kén arányaiban  
az M(8-10) fémet tartalmazó és a Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalizátor között. Ezek a tények  
azt valószínűsítik, hogy a kénhidrogénből felvett kén a más fémet tartalmazó  
katalizátoroknál is főleg a molibdénhez kötődik. Ezt látszanak alátámasztani  
a 7. ábrán feltüntetett adatok, amelyek különbözőképpen kezelt, r = 0,29,  
0,36, 0,65 CoMo-tartalmú alumínium-oxid hordozós katalizátor XPS-sel megha-  
tározott felületi összetételére vonatkoznak /21/. A katalizátorok felületi  
kén- és molibdéntartalma között párhuzam mutatkozik. Ilyen korreláció a kén-  
és a kobalttartalom között nem tapasztalható.

A MoS<sub>2</sub>/MoO<sub>2</sub> arány még az igen nagy Co-tartalmú katalizátornál is jelen-  
tősen meghaladja a CoS/CoO arányt: ami csak egy minta esetében éri el a 70%-  
ot, a többi 8 mintánál ez az arány csak 20-50%-a a MoS<sub>2</sub>/MoO<sub>2</sub> arálynak. Ez a



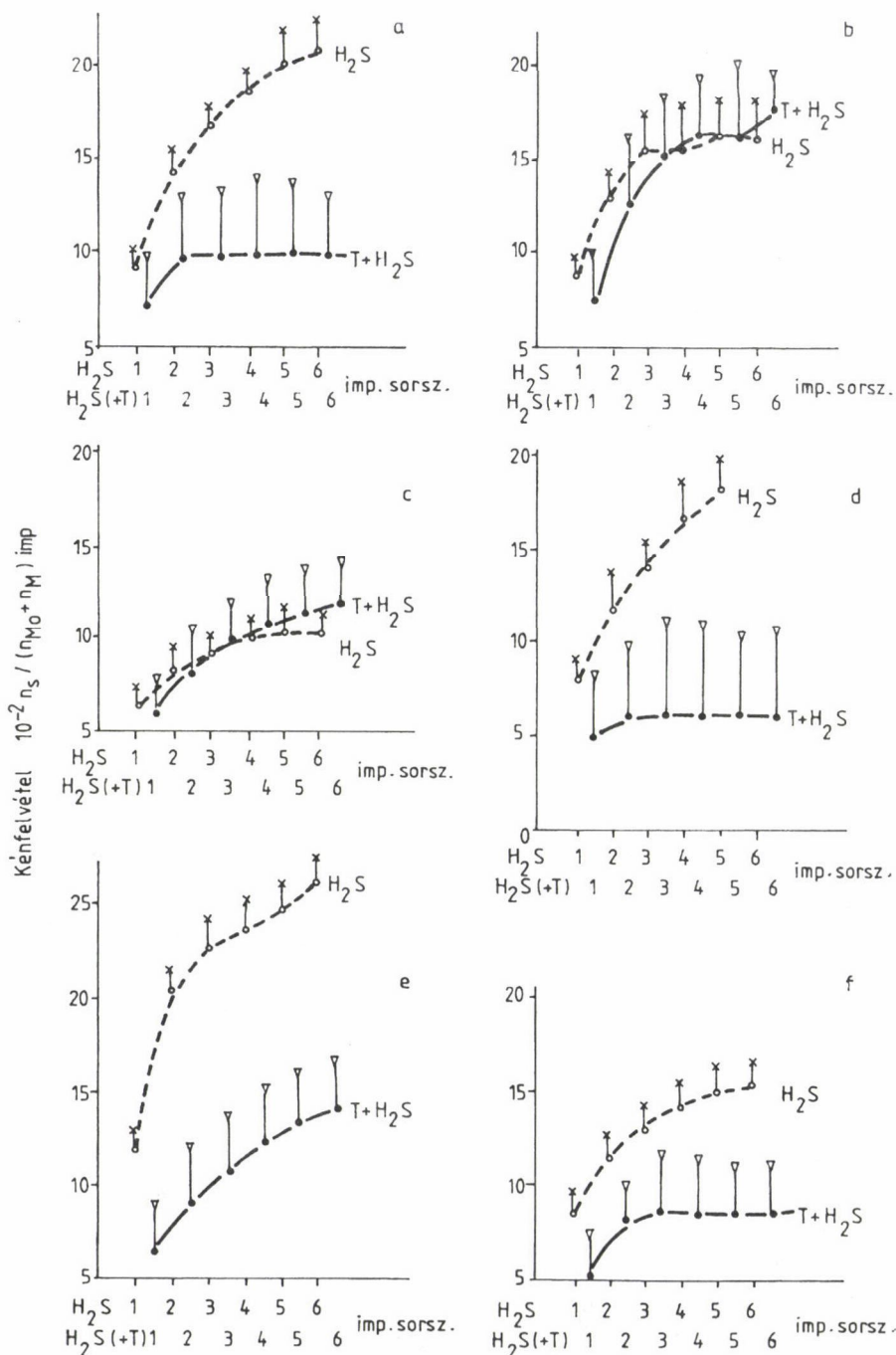
7. ábra. XPS segítségével meghatározott atomarányok különböző tömbi Co-tartalmú ( $r$ ) és különbözőképpen előkezelt  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok felületi rétegeiben 10 perces tiofénos kezelés után /24/. a) Kalcinált, b) redukált, c) előszulfidált minta. Előszulfidálás  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  (35:1 elegy), 60 perc. + Co/Y; o Mo/Y;  $\Delta$  S/Y; x Al/Y; ahol  $Y = n_{\text{Co}} + n_{\text{Mo}} + n_{\text{Al}}$

tény is valószínűsíti, hogy az M(8-10) fémet mintegy 20% arányban tartalmazó  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  esetében a kén elsősorban a molibdénhez kötődik. A 4. táblázatban feltüntetett adatokból látható, hogy a kén felvétele azonos feltételek mellett (reaktáns injektálása nélkül) 673 K hőmérsékleten nagyobb, mint 623 K-nél, ami a kötődés aktivált voltára utal.

A  $\text{H}_2\text{S}$ -ből felvett erősen kötődő kén mennyisége tiofén előzetes hozzáadása esetén — a  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  kivételével — sokkal kisebb, mint tiofén hozzáadása nélkül, az erősen kötődő kén aránya is jelentősen csökken. Nyilvánvalóan a tiofén vagy a belőle kiváló  $\text{H}_2\text{S}$  elfoglalja a katalizátorok kénmegkötésre képes helyeinek jelentős részét. Ezt mutatják a  $\text{H}_2\text{S}$ -felvételt reprezentáló görbék is (8a—f ábra). Ezekből látható, hogy a felvett mennyiség az első impulzusból a legnagyobb, majd csökken. A katalizátorok többségénél a felvétel állandó vagy közel állandó értéket ér el. E tekintetben gyakorlatilag az Ir és — tiofén impulzusok nélkül — a Pd képez kivételt. A telítődést megerősítik a Ru- és Pd-tartalmú katalizátorok impulzusos szulfidálása után felvett XPS-spektrumok /23/: néhány  $\text{H}_2\text{S}$  impulzus után a felület kén-

8. ábra.  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  radioaktivitás-mérlegek alapján meghatározott kénfelvételi adatok.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós katalizátorok: a) Mo; b) CoMo; c) RuMo; d) PdMo; e) IrMo; f) PtMo. o kumulált "irreverzibilis" kénfelvétel  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  vívógázban; ● kumulált "irreverzibilis" kénfelvétel  $\text{H}_2/\text{tiofén}/\text{H}_2\text{S}$





rezsimben; x impulzusonkénti "reverzibilis kénfelvétel H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> vivőgázban; v ugyanezek az értékek H<sub>2</sub>/tiofén/H<sub>2</sub>S rezsimben

### 5. táblázat

Az erősen kötött kén mennyiségének csökkenése  
H<sub>2</sub>S, illetve tiofénimpulzusok hatására

Katalizátor	$q_{II}^e - q_{III}^e$	$q_I^e - q_{II}^e$	$x_T$
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,11	2,07	1,38
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,36	0,10	1,79
RuMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,24	0,44	3,00
PdMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	2,89	1,29
IrMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,32	5,20	4,70
PtMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,59	3,23	4,30

$q_I^e$ ,  $q_{II}^e$ ,  $q_{III}^e$ : rendre az első, a második és a tioféninjektálás utáni első H<sub>2</sub>S-impulzusból felvett, erősen kötött kén mennyisége 10<sup>-2</sup> molekula/imp. ( $n_{Mo}$  +  $n_M$ ) egységekben

$x_T$ : az elreagált tiofén mennyisége 10<sup>17</sup> molekula/impulzus.minta

tartalma nem növekszik tízszeres H<sub>2</sub>S mennyiség betáplálása után sem. Az erősen kötött kénatomok száma a 6. impulzus után az összes (nemcsak a felületi) Mo+Ru-atomok 10%-át és a Mo+Ir-atomok 26%-át tette ki. A más fémet nem tartalmazó Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nál a S/Mo arány 0,2 volt.

A mérsékelt kénfelvétel oka valószínűleg a Mo(VI)-redukciójának kis mértéke az adott feltételek között, amit az XPS-spektrumok (6. ábra) is mutatnak.

A kénhidrogén általában nagyobb mértékben csökkenti a katalizátorok kénfelvételi készségét, mint a tiofén (5. táblázat). Ez a tény mutatja, hogy a tiofén és a kénhidrogén hatása nem azonos, a H<sub>2</sub>S-impulzusok mennyiségénél ( $4,8 \times 10^{17}$  molekula) kevesebb kénhidrogén válik ki, így a blokkoló hatás is kisebb. Az Ir-tartalmú katalizátor esetében a tiofénnek a H<sub>2</sub>S-impulzus nagyságát kissé meghaladó kénfelvételt csökkentő hatását a nagymértékű tiofén konverzió (H<sub>2</sub>S-képződés) mellett e katalizátor erős C-C-kötés hasító készsége (IrMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalizátoron tiofénből 20%-ot meghaladó arányban keletkezett <C<sub>4</sub>-termék) alapján valószínűsíthető jelentős kokszosodása is magyarázhatja.

Az előbbieken felül XPS-eredmények is bizonyítják, hogy az 1:1 Co:Mo tömbi arányú CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kénfelvétele kénhidrogénből többszörösen meghaladja a tiofénből történő kén megkötődését (6. táblázat).

A tiofénnek a kénhidrogénénél sokkal kisebb kénező képessége magyarázható részben azzal, hogy a tiofénből először kémiai reakcióban ki kell hasadnia

#### 6. táblázat

XPS-sel mért felületi S/(Co + Mo) mólarányok 1:1 Co:Mo arányú  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós katalizátor kénezésénél

Katalizátor	Kezelés ( $\text{H}_2/\text{T}$ , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 35:1)		
	2h $\text{H}_2$ + 14' $\text{H}_2/\text{T}$	2h $\text{H}_2$ + 113' $\text{H}_2/\text{T}$	1h $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$
koimpr.	0,2	0,59	2,09 <sup>x</sup>
konsz. impr.	0,12	0,17	2,13 <sup>x</sup>

<sup>x</sup>Kissé túlbecsült a mintatartó kénszennyezése miatt

annak a kénatomnak, ami a továbbiakban beépül a szilárd katalizátorba. A katalizátor felületén elszórt aktív centrumokat viszont a kénhidrogénnél nagyobb tiofén jobban leárnyékolhatja. Ugyanakkor a tiofénnek, mint már említettük, kisebb az elektrondonáló képessége, és a termék szénhidrogén-molekuláinak egy részéből a katalizátoron szénlerakódások képződhetnek. Utóbbi tényező főszerepét cáfolni látszik az a tény, hogy 6  $\text{H}_2\text{S}$ - és 7 tiofén (T)-impulzus után az összesen felvett kén mennyisége a CoMo- és RuMo-katalizátorokon gyakorlatilag megegyezik a 6  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusból megkötött kén mennyiségével (8b. és 8c. ábra). A Mo(VI) szulfidálása során Mo(IV) képződik a 29%, illetve 65% kobalttartalmú CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorban, bár ennek mennyisége kisebb, mint a hordozómentes rendszerekénél /24/. Az XPS-spektrum Co(II)-szulfid és -oxid jelenlétéről tanúskodik. A Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátoron a szulfidálás ugyancsak Mo(IV), valamint — ESR-vizsgálatok tanúsága szerint /26/ — Mo(V) képződését is eredményezi. A Mo XPS spektrumának vonalfelbontása jobb illeszkedést eredményez Mo(V) figyelembevételével; ennek mennyisége redukció előtt csekély, 673 K-en végzett hidrogénes redukció után viszont ez a vegyérték-állapot van többségben a Mo 3d vonalaiban.

Az előkezelés hatásának vizsgálatakor megállapítottuk /21/, hogy mind az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mind a CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozójának előzetes kalcinálásánál alkalmazott hőmérséklet befolyásolja a fajlagos felület nagyságát. Mind a hidrogénes redukció, mind a tiofénnek a katalizátoron történő reagálása után azonban a különbségek erősen csökkennek. A reakció során a kalcinált és előredukált minták kénfelvételének mértéke — 723 K hőmérsékleten történő kalcinálás esetén — csak kismértékben különbözik egymástól. A magas (1070 K) hőmérsékleten kalcinált minták esetében azonban a redukált minta kénfelvétele mintegy felét teszi ki a magas hőmérsékleten kalcinált mintáénak  $\text{S}(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,53$  az 1070 K-es kalcinálás után mért 1,04-es értékkel szemben/. A tiofén

reakciója előtt,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  eleggyel végzett szulfidálás eredményeképpen a kénfelvétel jelentősen nő: a  $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$  arány 1,20 és 1,56 között volt a hordozó előkezelésének hőmérsékletétől függően, a nem előszulfidált minták esetében pedig ez az arány legfeljebb 1 körül volt.

A hordozós és hordozómentes Mo-bázisú katalizátorok kénfelvételére vonatkozó vizsgálataink főbb eredményeit a következőkben összegezzük.

Hordozómentes katalizátorok esetében a  $\text{S}/\text{Mo}$ , illetve  $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$  arány a katalizátor egész tömegét figyelembe véve nagyobb, mint az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozós katalizátorokon és jelentősen meghaladja a felületi Mo-, illetve Mo- és Co-atomok számát. Az XPS-vizsgálatok eredményei szerint a hordozós katalizátorok felületi rétegeiben a  $\text{S}/\text{Mo}$  arány 1 körül van. A  $\text{S}/\text{M}(8-10)+\text{Mo}/$  arány a második fém jellegétől és az előkezeléstől függően 0,5 és 1,5 között változik. Az izotópos mérések szerint ez az arány 0,1-0,26 az összes fémre, 0,14-0,31 a Mo-atomokra vonatkoztatva.

Az XPS- és  $\text{H}_2\text{S}$ -felvételre vonatkozó vizsgálatok adatai egyaránt arra utalnak, hogy a kén sokkal nagyobb mértékben kötődik a Mo-hez, mint a második fémhez, ez utóbbi jellege azonban befolyásolja a kén megkötődésének mértékét.

Az irodalomban ismertetett adatokkal összhangban azt találtuk, hogy a hordozómentes  $\text{MoO}_x$ - és  $\text{CoMoO}_x$ -katalizátorok kismértékű redukciója 673 K-en, 2 órás hidrogénes kezelés során is bekövetkezik. Ezzel szemben a  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - és az  $\text{M}(8-10)/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok  $\text{H}_2$ -ben gyakorlatilag nem redukálódnak, ahogyan ezt XPS- és TPR-eredményeink mutatják. Jelentősebb redukció — amint az XPS-spektrumokból kitűnik — csak tiofén vagy  $\text{H}_2\text{S}$  hatására következik be. Ez megegyezik azzal az irodalmi eredménnyel, miszerint a  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a Mo vegyértékállapotát erősebben csökkenti, mint a hidrogén egymagában /27/.

A  $\text{H}_2/\text{H}_2^{35}\text{S}$  és  $\text{H}_2/\text{T}/\text{H}_2^{35}\text{S}$  rezsimben mért kénfelvételi adatokból kitűnik, hogy tiofén injektálása csökkenti a  $\text{H}_2\text{S}$ -ből történő kénmegkötődés mértékét, azonban a tiofén és a kénhidrogén blokkoló hatásának mértéke eltérő.

## 2. Kénfelvétel hatása a katalitikus aktivitásra és szelektivitásra

A HDS-reakciók aktív helyeiről, a reakció pontos mechanizmusáról még ma is elég sok vita folyik. Tiszta Mo-katalizátorokon a  $\text{MoS}_2$ -anionvakanciái tekinthetők az aktivitás hordozóinak /28, 29/. Az erre alapozott számítógépes modellezés a reakcióhoz vezető aktivált adszorpciónak többféle módját is lehetségesnek tartja /30/. A többféle aktivált adszorpció esetleg többféle reakcióúthoz is vezethet /13, 31/. Két fémet tartalmazó katalizátoroknál



talán a legtöbben a Topsoe-iskola véleményét fogadják el, akik szerint a  $\text{MoS}_2$  réteges kristálylemezei közé beékelődött Co-atomok (az ún. "CoMoS-fázis") az aktivitás legfőbb hordozói /32/. Delmon "távhatás" elmélete szerint viszont a Co nem képez a Mo-nal szükségképpen atomi diszperziójú aktív helyeket, hanem a Co-krisztallitokon disszociált hidrogén képes a távolabbi Mo-helyekre vándorolva az ott adszorbeált tiofénmolekulákat hasítani /33/.

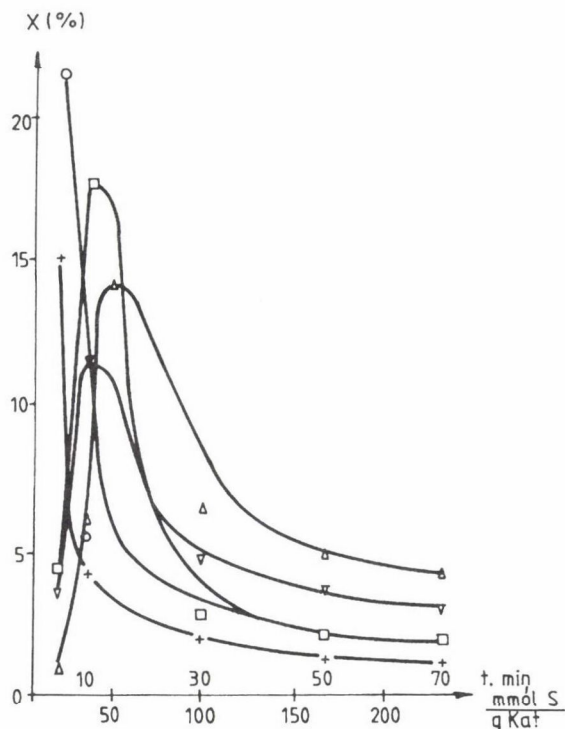
Az anionvakanciák fontossága azt is jelenti, hogy jóllehet a HDS katalizátorai szulfidok, a tökéletes  $\text{MoS}_2$ -kristályok katalitikus aktivitása valószínűleg kisebb azon rendezetlen krisztallithalmazokénál, amelyek pl. a szulfidálás kezdeti szakaszában állnak elő. Ezeknek a Mo koordinációs szférájában valószínűleg mind oxigén-, mind pedig kénatomok megtalálhatók. Ennek alapján fogalmaztuk meg azt a javaslatot, miszerint az egyes esetekben a szulfidálás kezdetén észlelt nagyobb katalitikus aktivitás rövid életű oxitiomolibdátoknak tulajdonítható /14/.

A katalitikus aktivitás mértékének definiálása a folyamatosan szulfidálódó katalizátorok esetében nem lehetséges a szokványos módon, tekintettel arra, hogy mind a tiofénes, mind a kénhidrogénes előkezelés módosítja a katalizátorok fajlagos felületét, és a felület kémiai összetételét /14, 21/. A hordozómentes katalizátoroknál a redukált minta felülete a kezeléstől és összetételtől függően az eredetinek 20%-ára is csökkenhet, az 50% körüli csökkenés pedig általános. A hordozómentes kalcinált és a hordozós minták felületének változása kisebb mértékű, de nem elhanyagolható. Ezért a katalitikus aktivitást nem felületegységre vagy felületi atomszámmra vonatkoztattuk, hanem a másodpercenként elreagált molekulák számát a minta összes (nemcsak felületi)  $\text{Mo} + \text{M}(8-10)$  atomjainak számához viszonyítottuk. Erre az értékre vonatkoztatva, az impulzus áthaladásának számított idejét felhasználva számítottuk ki a turnover number (TON) értékét. Az említettek következtében a kénes kezelés hatásának értelmezésénél nehezen különböztethető meg a kémiai összetétel, a szerkezet és az elektronállapot változásainak szerepe a fajlagos felület változásának hatásától (vagyis az intenzív és az extenzív tényező hatásától). A katalitikus hatás másik jellemzőjében, a szelektivitásban azonban feltehetőleg főleg az intenzív tényezők szerepe mutatkozik meg.

## 2.1. Hordozómentes Mo- és CoMo-katalizátorok

### 2.1.1. Aktivitás

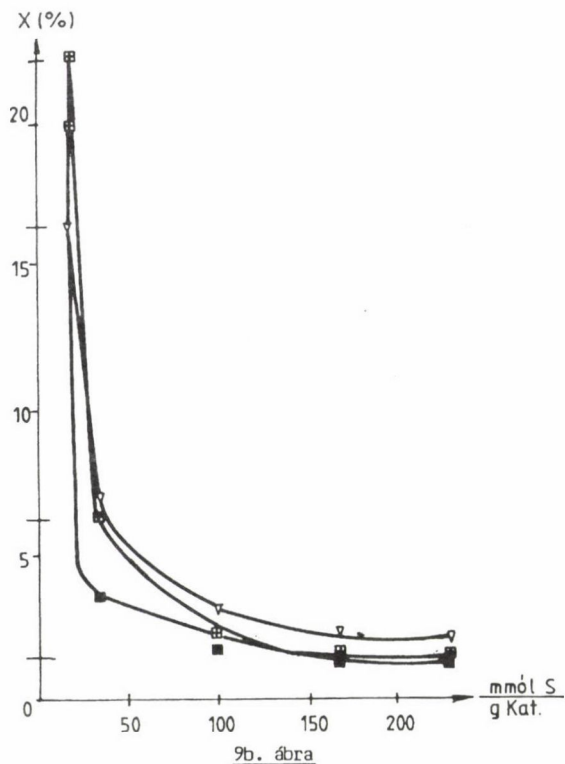
Különböző  $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$  arányú  $\text{CoMoO}_x$ -katalizátorokkal tiofén HDS-reakcióját vizsgáltuk áramló rendszerben /13, 14/ és impulzus rendszerben



9a. ábra. Tiofén konverzió vs. S-betáplálás görbék különböző összetételű hordozómentes CoMo-katalizátorok esetében /13/.  $H_2S/T$  35:1. Katalizátor tömege:  $15 \times 10^{-3}$  g;  $T = 673$  K. a.: "a"-módosulat; b.: "b"-módosulat.  $\Delta$ ,  $\nabla$ ,  $\square$ ,  $+$ ,  $\circ$ : rendre 0; 0,17; 0,38; 0,50; 0,68 az a-módosulathoz;  $\blacktriangledown$ ,  $\blacksquare$ ,  $\boxplus$ : rendre 0,17; 0,38; 0,50 a b-módosulathoz

$r = 0$  és 0,5 összetételű katalizátorokkal /15/. A konverzió függését a betáplált tiofén mennyiségétől a 9a. és 9b. ábrák illusztrálják /13/.

A 9a. ábrából kitűnik, hogy a kobaltot nem tartalmazó katalizátorok esetében a konverzió maximumot mutatott 50 mmol/g katalizátor tiofén betáplálásánál (ami a fématomok számára vonatkoztatott kénatomokkal, azaz a  $n_S/(n_{Mo} + n_{Co})$  mennyiséggel definiált relatív kénmennyiségben kifejezve 7,2-es értéknek felel meg), az  $r = 0,17$  és 0,38 összetételű katalizátorok esetében pedig 30 mmol/g katalizátor betáplálásánál (ahol a fentiek szerinti relatív kénmennyiség 4,7, illetve 3,9 volt). A többi, kobaltot nagyobb arányban tartalmazó katalizátor esetében ilyen maximum nincs, a konverzió mértéke előbb me-redeken, majd kisebb ütemben csökken a betáplált tiofén mennyiségének növekedésével. A 9b. ábrán — ami a b-CoMoCo<sub>4</sub> módosulatú mintákra vonatkozik —



maximum nem mutatkozik, viszont a konverzióértékek kezdetben sokkal nagyobbak, mint az a-CoMoO<sub>4</sub> módosulatú katalizátoroknál.

A "kezdeti" (vagyis 20, illetve 15 mmól/g tiofén betáplálása után mért) konverzió és a végső, valamint a maximális konverzió számszerű értékeit a 7. táblázat tünteti fel. Ebből látható, hogy a maximális konverzióértékek között csak mérsékelt különbségek vannak, a kezdeti konverzió értékek között viszont az eltérések sokkal nagyobbak. A maximális és minimális TON-érték kezdeti értékeinek hányadosa 6, a kísérlet végén mért aktivitások szélső értékeinek hányadosa pedig 4.

Az impulzus rendszerben kapott adatok (2. táblázat) lehetőséget adtak arra, hogy az előbbieknél sokkal kisebb tiofén és H<sub>2</sub>S-dózisoknak az aktivitásra kifejtett hatását is nyomon követhessük. Mo-katalizátoron 0,09  $n_S/n_{Mo}$  aránynál a TON  $1,46 \times 10^{-3}$ , 1,34  $n_S/n_{Mo}$  aránynál  $6,34 \times 10^{-4}$ . Átáramlásos reaktorban 2,73 S/Mo-arány mellett  $0,77 \times 10^{-4}$  TON-érték adódik. A b-0,50 katalizátornál az első impulzusnál, ahol  $n_S/(n_{Mo}+n_{Co}) = 0,07$ , a TON értéke 0,31,

### 7. táblázat

Különböző Co:Mo-katalizátorok aktivitása tiofén HDS-reakcióban /13/,  $T = 673$  K. A katalizátor tömege 0,15 g;  $H_2/T = 35:1$ ; a tiofén áramlási sebessége  $5,125 \times 10^{17}$  mol.s<sup>-1</sup>

$r = \frac{\eta_{Co}}{\eta_{Co} + \eta_{Mo}}$	0	a-0,17	b-0,17	a-0,38	b-0,38	a-0,50	b-0,50	a-0,68
T.R.M <sup>x</sup>	2,73	2,88	2,13	2,24	1,65	2,08	1,53	1,96
TON <sup>xx</sup>	0,77	2,90	13,68	2,73	10,64	9,06	16,25	13,18
T.R.M.	33,5	35,29	35,30	27,40	27,42	25,55	25,55	24,02
TON	3,31	2,56	1,63	1,08	0,60	0,83	0,60	0,95
TON	11,29	9,62	13,68	11,41	10,64	9,06	16,25	13,18

<sup>x</sup>Betáplált tiofén relatív mennyisége  $\eta_S/(\eta_{Co} + \eta_{Mo})$

<sup>xx</sup>Az elreagált tiofén mennyisége  $10^{-4}$  mol./s( $\eta_{Co} + \eta_{Mo}$ ) egységben

a 7. impulzusé —  $1,01 \eta_S/(\eta_{Mo} + \eta_{Co})$  érték mellett —  $2,6 \times 10^{-2}$ ; átáramlásos reaktorban  $1,53 \eta_S/(\eta_{Mo} + \eta_{Co})$  aránynál  $1,63 \times 10^{-3}$  TON-érték adódik.

A konverzióértékek az impulzus rendszerben jóval nagyobbak (ami érthető a hidrogén-vivőgáz folyamatos regeneráló hatása miatt is), a tiofén hatásának alapvető jellegzetességei azonban hasonlóak: a kezdeti kénes kezelés drasztikusan csökkenti a katalizátor aktivitását (2. táblázat és 9b. ábra), bizonyos értéktől pedig kvázistacionárius aktivitás alakul ki.

Az aktivitás gyors kezdeti csökkenésében és a kvázistacionárius aktivitás kialakulásában valószínűleg a fajlagos felület drasztikus csökkenése, majd ezt követő stabilizálódása is jelentős szerepet játszik. Mérési eredményeink szerint /14/ a redukált katalizátorok fajlagos felülete 1 perces H/T-kezelés következtében erőteljesen csökken. Nagyságrendnyi a csökkenés az a-0,68 és a b-0,5 mintánál, mintegy 2,5-szeres az a-0,5 minta esetében, még kisebb a 0,38 és elenyésző a 0,17 mintáknál. A b-CoMoO<sub>4</sub>-módosulatoknál a felületcsökkenés nagyobb, mint az a-módosulatok esetében, ez magyarázhatja aktivitásuk jóval nagyobb csökkenését, ami kitűnik a 9a. és 9b. ábrák összehasonlításából. További tiofénbetáplálás után azonban a fajlagos felület csak kissé mértékben — az a-0,5 mintáé 15, a b-0,5 mintáé 20%-kal — csökken, a 0,38 és 0,17-es mintánál a csökkenés a hibahatáron belül van.

A számszerű adatok azonban arra mutatnak, hogy a katalitikus aktivitás gyors csökkenése, majd stabilizálódása nem magyarázható pusztán a tiofénes kezelésnek a fajlagos felület nagyságára kifejtett hatásával. A 8. táblázat adatai ugyanis azt mutatják, hogy 2 perces és 70 perces tiofénes kezelés



### 8. táblázat

Különböző Co:Mo összetételű hordozómentes katalizátorok aktivitása tiofén HDS-reakciókban.  $T = 673\text{ K}$ ; katalizátortörtömeg: 0,1 g;  $H_2/T$  35:1 tiofén áramlási sebesség:  $5,12 \times 10^{17}\text{ s}^{-1}$

Integrált tiofén dózis	TON $10^{-5}$ ( $\eta_{Mo} + \eta_{Co}$ )				
	$r^*:0$	0,17	0,38	0,5	0,68
$6,15 \times 10^{18}$	13,9	29,76	68,9	69,5	60,7
$2,15 \times 10^{21}$	19,6	8,50	6,7	3,7	5,8

$$r = \frac{\eta_{Co}}{\eta_{Co} + \eta_{Mo}} \quad r^* = \frac{\eta_{Co}}{\eta_{Co} + \eta_{Mo}}$$

Között a konverzió mértékének csökkenése az  $r = 0,5$  mintánál 20-szoros, az  $r = 0,38$  mintánál mintegy 10-szeres, az  $r = 0,17$  mintánál 3,5-szeres. Ennél — mint előbb említettük — sokkal kevésbé csökken a fajlagos felület a 2 perces és 70 perces kezelés közötti időintervallumban. A jelentős aktivitáscsökkenésben tehát a tiofénes kezelés által kiváltott egyéb tényezők is szerepet játszanak.

A 8. táblázat adataiból az is kitűnik, hogy a csökkenés mértéke (és aránya) legnagyobb az 1:1 Co:Mo arányú minta esetében, amelyben kizárólag  $CoMoO_4$  fázis mutatható ki. A kobaltot nem tartalmazó minta aktivitása a további tiofénkezelésnél növekszik, a kevesebb kobaltot tartalmazó és az  $r = 0,68$ -as minták aktivitása kisebb mértékben csökken, mint az  $r = 0,5$  mintáé.

XPS-vizsgálataink /14/ adatai azt mutatják, hogy 70 perces tiofénes kezelés hatására a felületi rétegekben a Mo aránya is az  $r = 0,5$  összetételű mintánál csökken a legnagyobb mértékben: 31 százalékkal. Ez a tény arra látszik utalni, hogy a HDS-konverzióban a Mo(IV) a katalitikus aktivitás alapvető hordozója. Kobaltot nem tartalmazó hordozómentes  $MoO_x$ -katalizátoroknál a  $H_2S$ , illetve tiofén hatása a következőképpen értelmezhető: az első dózisok csökkentik az aktivitást (2. táblázat és 9b. ábra), elsősorban a fajlagos felület csökkentése révén. Ezután aktivitásnövekedés következhet be (7., 8. táblázat, 9a. ábra). A növekedés annak tulajdonítható, hogy a tiofén, illetve  $H_2S$  megnöveli a Mo(IV)-koncentrációját (XPS-spektrumok, 4. ábra). Ugyanakkor a részleges szulfidálás Co-oxitiomolibdátokat is létrehoz, ezek mint rövid életű átmeneti képződmények XRD-vel is kimutathatók voltak /14/. Az anionvanciaciók számát csökkenti a tiofénből, illetve a belőle képződő  $H_2S$ -ből ki-

hasadó kén kötődése. Ezt egy ideig az újabb vakanciák képződése túlkompenzálhatja a  $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(IV)}$  redukció és katalitikusan aktív  $\text{MoS}_2$  képződése révén, majd kvázistacionárius anionvakancia-koncentráció és katalitikus aktivitás alakul ki.  $\text{H}_2\text{S}$  hozzáadásánál (impulzus rendszerben) ez az állapot előbb következik be, mint a tiofénés kezelésnél, ami annak a következménye, hogy  $\text{H}_2\text{S}$ -ből a kén beépülése nagyobb arányban következhet be /27/. Ugyanakkor valószínűleg más a keletkezett  $\text{MoS}_2$  mikroszerkezete, így az anionvakanciák koncentrációja, illetve a  $\text{MoS}_2$  rétegeinek és a rétegeközi helyek exponáltságának mértéke is.

CoMo-katalizátorok esetében a  $\text{Mo(VI)}$  redukciója részben már a hidrogénezés során bekövetkezik. Ez a távhatás-elméletet támaszthatja alá /33/. A tiofénből beépülő kénatomok viszont a vakanciák számát a redukció vakanciaszámot növelő hatásánál nagyobb mértékben csökkenthetik. A tiofén hatására a kobalt a felületen feldúsul, ennek révén csökken a Mo felületi koncentrációja, ami ugyancsak aktivitáscsökkenést eredményez. Ezért e katalizátoroknál a kénvegyületek aktivitáscsökkentő hatása erősebb.

A tiofénből képződő szén mennyisége nem különbözik szignifikánsan a molibdén és különböző összetételű CoMo-katalizátorok esetében /13/, ezért az aktivitáscsökkentő hatásban — ellentétben pl. az Ir-Mo-tartalmú katalizátorokkal — a szénképződés valószínűleg nem játszhat jelentős szerepet.

Impulzusrendszerben végzett vizsgálataink módot adtak arra, hogy közvetlenül összehasonlíthassuk a tiofénnek és a  $\text{H}_2\text{S}$ -nek a katalitikus aktivitásra kifejtett hatását /15/. Kitűnt, hogy a tiofénkonverziók aránya a 7. és 1. impulzusban csak tiofén adagolásával,  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusok nélkül 0,63; köztes  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusok esetén pedig 0,48. CoMoO<sub>4</sub>-katalizátornál a  $\text{TON}_7/\text{TON}_1$  hányados értéke 0,68,  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusok hozzáadásával pedig 0,11. Ezek az adatok is azt mutatják, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  az anionvakanciákat a tiofénnél aktívabban blokkolja.

### 2.1.2. Szelektivitások

A tiofén HDS-termékei képződésének szelektivitását a CoMo-katalizátorok összetétele és a szulfidálás mértéke befolyásolja. A  $\text{C}_4$ -képződés szelektivitása a katalizátorok többségénél meghaladja a 90%-ot. Kivételt képeznek a kisebb kobalttartalmú katalizátorok a szulfidálás kezdeti szakaszában (9. táblázat).

A tiofén HDS-konverzió során képződő  $\text{C}_4$ -szénhidrogének hidrogénezésének szelektivitása

$$\frac{i\text{-Bu} + n\text{-Bu}}{\Sigma \text{C}_4}$$

### 9. táblázat

A C<sub>4</sub>-képződés szelektivitása különböző mértékben előkezelt hordozómentes CoMo-katalizátorok HDS-konverziójában. T: 673 K /13/

Tiofén- kezelés mértéke	MoO <sub>3</sub>	CoMo 0,17	CoMo 0,38	CoMo 0,50
5 mmol/g	—	—	0,6	0,97
15 mmol/g	—	—	0,95	0,97
17 mmol/g	0,30	0,8	0,8	0,98

### 10. táblázat

A hidrogénezés szelektivitása ( $\frac{i-Bu+n-Bu}{C_4}$ ) különböző mértékben előkezelt hordozómentes CoMo-katalizátorok HDS-konverziójában, T: 673 K /14/

Tioféndózis	r <sub>t</sub> :0	0,17	0,38	0,5	0,68	1
6,15 × 10 <sup>20</sup> mol./g r <sub>f</sub> :	0	0,30	0,46	0,52	0,58	1,0
	0,16	0,13	0,22	0,26	0,28	0,01
2,15 × 10 <sup>22</sup> mol./ r <sub>f</sub> :	0	0,45	0,58	0,83	0,75	
	0,12	0,04	0,03	0,02	0,03	0
3,02 × 10 <sup>21</sup> mol./g <sup>x</sup>			0,03	0,10	(0,04) <sup>xx</sup>	
9,06 × 10 <sup>21</sup> mol./g			0,09	0,05	(0,04) <sup>xx</sup>	
1,61 × 10 <sup>22</sup> mol./g			0,09	0,03	(0,04) <sup>xx</sup>	
2,15 × 10 <sup>22</sup> mol./g			0,07	0,03	(0,03) <sup>xx</sup>	

r<sub>t</sub> és r<sub>f</sub>: a tömbi és felületi  $\eta_{Co}/(\eta_{Co} + \eta_{Mo})$  arány

<sup>x</sup>13. hiv.

<sup>xx</sup>1 h H<sub>2</sub>S előkezelés után (r = 0,5 minta)

a Co-arány és a szulfidálás növekedésével csökken. Kis szelektivitás-értékek adódnak az r = 0,38 és 0,68 katalizátoroknál (10. táblázat).

A 10. táblázatból kitűnik, hogy kisebb mértékű tiofénés kezelés a hidrogénezés szelektivitását növeli, több tiofén viszont a hidrogénező képesség visszaszorulását eredményezi. E kezelés csökkenti a koordinatív telítetlen helyek számát, amelyek a hidrogénezésben játszanak szerepet /34/. Nagyobb kobalttartalom kis tiofén-dózisnál nagyobb szelektivitást eredményez, de nagy tiofén-dózisnál ilyen összefüggés nem tapasztalható, e kobalttartalmú katalizátorok hidrogénező szelektivitása kicsiny. A hidrogénező szelektivi-

tás nagysága és a felületi Co-tartalom dúsulása között egyértelmű korreláció nem mutatható ki. A felület Co-dúsulása — mint említettük —  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -fázis megjelenését eredményezi /18/, a felületi kobalt azonban az XPS-spektrumok tanúsága szerint csak kevésbé szulfidálódik /14/. A molibdén  $\text{MoS}_2$ -t eredményező tömbi szulfidálását azonban a Co jelenléte elősegíti. Ez azonban — a fentiek szerint — bizonyos határon túl csökkenti a hidrogénező készséget, ami kitűnik a  $\text{MoO}_3$  és a  $\text{MoS}_2$  hidrogénező szelektivitásának összevetéséből /13/, ezek értéke 0,26, illetve 0,12.

A hidrogénezés szelektivitását a ciklohexanol—ciklohexén—ciklohexán reakcióban is vizsgáltuk  $\text{MoO}_{2,8}$  katalizátoron /12, 16/. Megállapítottuk, hogy azonos ( $4,8 \times$ , illetve  $4,56 \times 10^{19} \text{ mol.g}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{S}$ , illetve tioféndózis hatására a (ciklohexán/ciklohexén) aránya 5%-ról 3%-ra, illetve 1,5%-ra csökkent, tehát a  $\text{H}_2\text{S}$  hatása ebben az esetben is erősebb a tiofén hatásánál. Itt azonban már a kis mennyiségű  $\text{H}_2\text{S}$ , illetve tiofén is csökkenti a hidrogénezés szelektivitását, szemben a szelektivitásnak a tiofén HDS esetében tapasztalt kezdeti növekedésével.

Ciklohexanol reakciójában a ciklohexén mellett ciklohexanon is képződik. E reakció szelektivitása 2,6%-ról 14%-ra nő  $\text{H}_2\text{S}$ , 24,3%-ra tiofén hatására. Ismeretes, hogy oxidkatalizátorokon az alkohol dehidratálása és dehidrogénezése különböző centrumokon játszódik le: a dehidratálást a  $\text{MoO}_3$  (esetleg a  $\text{MoO}_2$ ) savas, a dehidrogénezést pedig a szulfidálás során keletkező, félvezető jellegű  $\text{MoS}_2$  katalizálja /35/. A ciklohexén-hidrogénezés és a ciklohexanonképződés centrumai tehát valószínűleg azonosak, így a két reakció verseng. A ciklohexanol termékeinek továbbhidrogénezésénél a kénvegyületek gátló hatása a fémkatalizátorok kénmérgeződésével analóg.

## 2.2. $\text{M(8-10)Mo/Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok

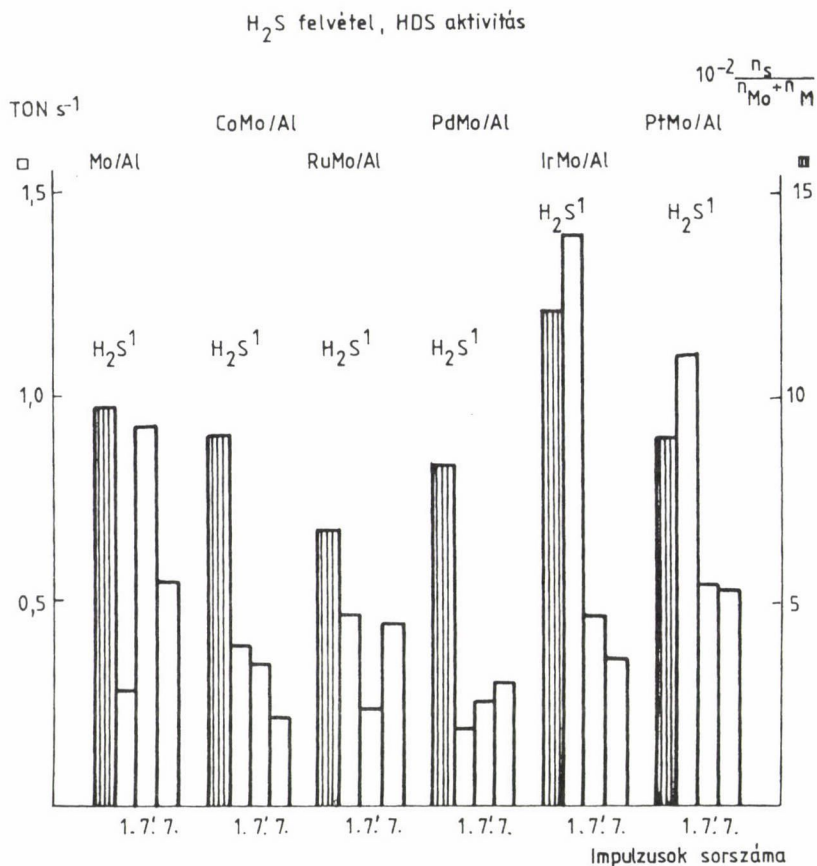
A katalitikus viselkedés és a kénfelvétel között a hordozómentes katalizátorok esetében tapasztalt összefüggéseket célszerű összevetni az alumíniumoxid-hordozós katalizátorok tekintetében mutatkozó jelenségekkel.

A 10. ábrán tüntettük fel tiofén HDS-konverziójának az impulzusrendszerben mért adatait, az 1. és 7. impulzus konverzióértékeit /19/. Az összes katalizátor esetében két méréssorozatot végeztünk:

1.  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusok nélkül;
2. váltakozó tiofén és  $\text{H}_2\text{S}$ -impulzusokkal.

Az ábrán feltüntetett adatokból megállapítható, hogy a  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  kezdeti aktivitása több nagyságrenddel meghaladja a  $\text{MoO}_{2,8}$  katalizátoron kapott, a

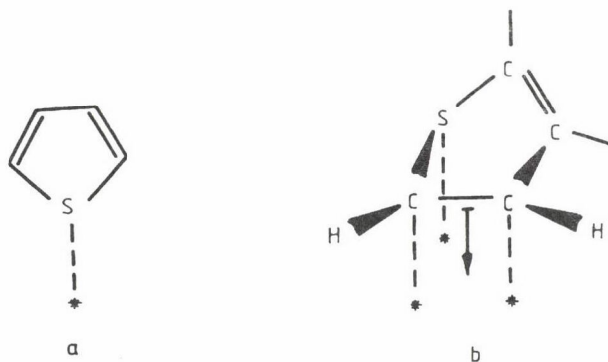




10. ábra. A kénhidrogén felvétele és a tiofén-konverzió változása  $Al_2O_3$ -hordozós katalizátorokon (1. az ábrán) az 1. és a 7. impulzusban; 7': váltakozó tiofén (T) és  $H_2S$ -impulzusok.  $H_2S^1$ :  $H_2S$ -felvétel az 1. impulzusban

2. táblázatból számítható  $1,49 \times 10^{-3}$  TON-értéket. Más a helyzet az  $r = 0,5$  CoMo-katalizátorral. Ennél a TON értékére 0,31 adódik, ami közel van a CoMo/ $Al_2O_3$ -ra kapott 0,39 értékhez (a b-CoMo<sub>4</sub>  $r = 0,17$  és 0,5 között a kezdeti konverzióban nincs jelentős eltérés a 7. táblázat tanúsága szerint).

A Mo/ $Al_2O_3$ -katalizátor aktivitása azonban impulzusról impulzusra növekszik, szemben a hordozómentes katalizátornál tapasztalt csökkenéssel. A CoMo/ $Al_2O_3$  esetében a katalizátor aktivitása a 7. impulzusnál alig marad el az 1. impulzusra kapott értéktől, szemben a hordozómentes CoMo esetében kapott 12-szeres csökkenéssel.



11. ábra. A tiofén kétféle orientációs sémája a HDS-konverzió során

A Mo és  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  kezdeti aktivitása közötti nagy különbséget valószínűleg az okozza, hogy a molibdén a nagy felületű  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozót vékony rétegben borítja, ami a bruttó fajlagos felületek különbségében is megnyilvánul. Az azonos felületegységre vonatkoztatott aktivitás értékei impulzusonként  $1,98 \times 10^{17}$ , illetve  $1,8 \times 10^{19}$  molekula  $\text{m}^{-2}$ .

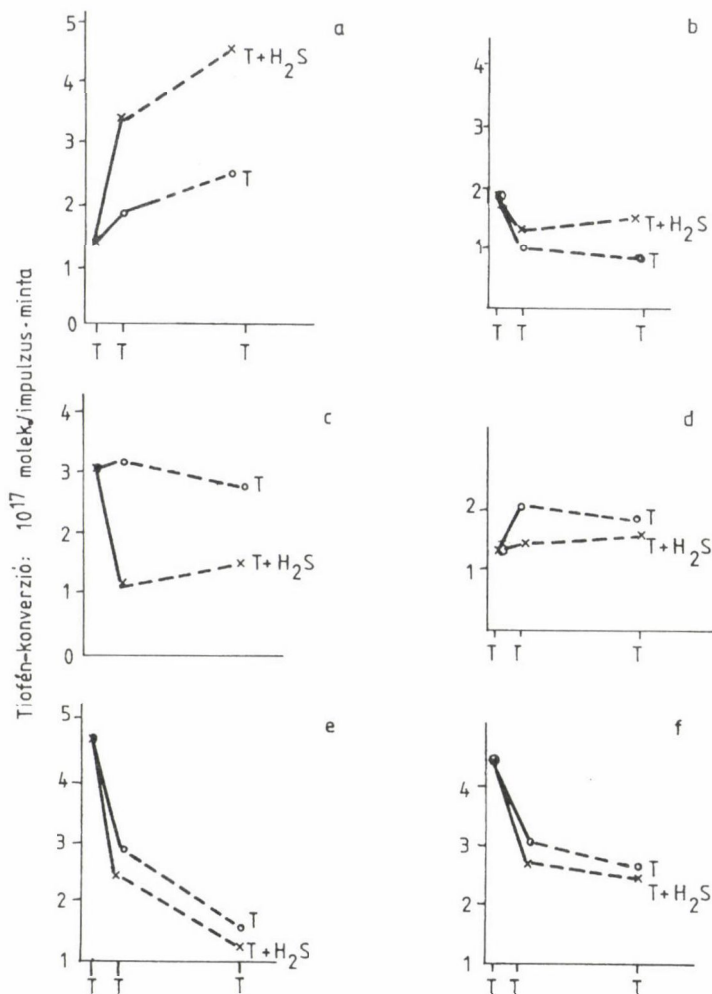
A CoMo és a  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fajlagos felülete közti különbség jóval kisebb, mint a kobaltot nem tartalmazó Mo-katalizátoroknál, ezért itt nem is mutatkozik nagyságrendi különbség a két minta aktivitásában.

A 10. ábra azt mutatja, hogy az egyes hordozós katalizátorok kezdeti katalitikus aktivitása közötti különbségek jóval nagyobbak, mint a kénfelvételen mutatkozó különbségek. A katalizátoroknak a kénfelvétele, illetve a katalitikus aktivitás szerinti sorrendje a következő:

$\text{H}_2\text{S}$  felvétele:  $\text{IrMo} > \text{Mo} \approx \text{PtMo} \approx \text{PdMo} \approx \text{CoMo} > \text{RuMo}$

TON:  $\text{IrMo} > \text{PtMo} > \text{RuMo} > \text{CoMo} > \text{Mo} > \text{PdMo}$

(Ezzel azonos a katalizátorok sorrendje a felületegységre vonatkoztatott aktivitások szerint is.) Látható, hogy a két sorrend különböző, amit annak tulajdoníthatunk, hogy a HDS-reakció során a tiofén kétféleképpen orientálódhat a katalizátor felületéhez (11. ábra). Ennek megfelelően a tioféngyűrű kénatomja és a katalizátor közti kölcsönhatás mellett a reakcióban — a b-mechanizmus szerint — a gyűrű szénatomjai is kölcsönhatásba léphetnek a katalizátorral, amint azt az elméleti számítások is lehetőknek tartják /30/. A kétféle aktivált adszorpció a kétféle reakcióút előfutára lehet /13, 31/.



12. ábra. A tiofén HDS-konverziójának változása köztés  $H_2S$ -impulzusokkal. x ( $T+H_2S$ ); o  $H_2S$ -impulzusok nélkül.  $Al_2O_3$ -hordozós katalizátorok: a: Mo; b: CoMo; c: RuMo; d: PdMo; e: IrMo; f: PtMo

Az aktivitások sorrendje gyorsan változik az impulzusszám növekedésével. Ez látható a 12. ábrából: a Mo/ $Al_2O_3$  aktivitása folyamatosan nő, az IrMo/ $Al_2O_3$ -é pedig hasonló ütemben csökken. A többi katalizátor HDS aktivitásának időbeli változása a második tiofén-impulzustól kezdődően nagyjából ugyanolyan marad — növekvő vagy csökkenő tendenciájú. Itt is mutatkozik a kénfelvételi készség és a HDS-aktivitás különbözősége.

A hordozós CoMo és RuMo kéntartalma nő, a PdMo és PtMo katalizátoré pedig nagyjából változatlan az egymást követő impulzusok során, aktivitásuk viszont többé-kevésbé állandó marad. Ezzel szemben a Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktivitása állandó kéntartalom mellett folyamatosan növekszik.

A 11. és 12. ábra alapján megállapítható, hogy a tiofénimpulzusok között beadott H<sub>2</sub>S-impulzusok (amelyek nagyságrendje itt megegyezik a tiofénből kiváló H<sub>2</sub>S nagyságrendjével) hatása azonos irányú a tiofénes kezelés hatásával, de azt PdMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kivételével megnövelik. Ez kitűnik a 1. és 7. impulzusra kapott TON-értékek arányából.

	Mo	CoMo	RuMo	PdMo	IrMo	PtMo
7./1.	1,8	0,51	0,92	1,40	0,33	0,58
7./1. /H <sub>2</sub> S/	3,3	0,83	0,49	1,19	0,26	0,57

A katalitikus aktivitásra a kénvegyületek kettős hatást fejtenek ki: a Mo aktivitását ebben a szakaszban növelik, a többi katalizátorét (a Pd kivételével) csökkentik. Az effektus legnagyobb az 1. impulzusnál (a kénfelvétel is az első H<sub>2</sub>S-impulzusból a legnagyobb), majd csökken. Valószínűleg a Mo aktivitását növelő, a többkomponensű katalizátorét csökkentő hatás teljesen vagy részben kompenzálja egymást. A Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mellett a PdMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kezdeti aktivitása a legkisebb, viszont ez az a két katalizátor, amelyeknek az aktivitását a kénes kezelés növeli.

A Pd-tartalmú katalizátoroknál az 1. és 2. impulzus között a H<sub>2</sub>S injektálás esetében az effektus kisebb, mint H<sub>2</sub>S nélkül. Ez arra mutat, hogy a PdMo-ra kifejtett aktivitáscsökkentő hatás nagyobb a Mo-ra kifejtett aktivitásnövelő hatásnál.

CoMo-nál az aktivitás csökkenése kisebb H<sub>2</sub>S injektálása mellett; itt a H<sub>2</sub>S injektálása a Mo-ra kifejtett aktivitásnövelő hatást erősíti. Ennek valószínű oka, hogy a H<sub>2</sub>S az alig redukált (3. táblázat) Co-ot, redukálja, elősegítve a Mo(VI) redukcióját is.

A RuMo-katalizátor aktivitása az 1. és a 2. impulzus között köztes H<sub>2</sub>S bevezetése nélkül nő, H<sub>2</sub>S hozzáadásakor viszont drasztikusan csökken. Ez azt mutatja, hogy az enyhe tiofénes kezelésnek a Mo aktivitását növelő hatását a H<sub>2</sub>S-nek a RuMo-ra kifejtett hatása erősen túlkompensálja.

A kénvegyületeknek a molibdénre kifejtett aktivitást növelő hatása elsősorban azzal magyarázható, hogy — mint az XPS- és TPR-adatokból kitűnik — a Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ban a hidrogénes kezelés kevésbé redukálja a Mo(VI)-ot Mo(IV)-



gyé, ez a redukció kifejezettebb a kénes ( $\text{H}_2\text{S}$  vagy tiofén) kezelés hatására, amint erre az irodalom is utal /27/. Úgy látszik, hogy a redukált Mo(IV) katalitikusan aktív állapotú molibdén-szulfiddá alakulása kedvezőbb út, mint a Mo(VI) oxigénjeinek cseréje kénatomokra. /Az irodalom mindkét szulfidálási utat — a redukciót követő kénbeépülést és a közvetlen O—S cserét — lehetségesnek tartja /29/, de — mint erre már előbb rámutattunk — méréseink szerint az előbbi kölcsönhatás valószínűsége nagyobb az oxigén—kén cserénél./ Ezért növekszik az aktivitás szemben a hordozómentes katalizátorral, amelynek aktivitása már minimális kénes kezelés után csökkenni kezd. A tiofénkonverzió növekedésének üteme ugyan csökken a második impulzus után, ami arra utal, hogy miközben a redukció során új vakanciák is képződnek, de ezek egy részét a beépülő kénionok betöltik.

Az M(8-10) fémmel adalékolt  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  kezdeti nagyobb aktivitása különböző okokkal magyarázható. A fémek hidrogéndisszociáló készsége révén a  $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(IV)}$  redukció könnyebbé válik. Ugyancsak a hidrogén disszociációja könnyítheti meg a C—S-kötés hidrogenolitikus hasadását /33/. Emellett a C—fém (vagy H—H—S—Mo) kölcsönhatás a Mo—M(8-10) érintkezési felületen a 11. ábrán bemutatott b) mechanizmus szerinti hidrogenolízist segíti elő.

A kénes kezelés hatásának további értelmezéséhez célszerű áttekinteni a katalitikus hatás szelektivitásának változását a tiofén átalakulása során /19/. A részletes adatok helyett csak az általános tendenciákat tünteti fel a 13. ábra. A Ru-, Pd-, Ir- és Pt-tartalmú katalizátoroknál általános tendencia a hidrogénezés szelektivitásának csökkenése a kénfelvétel előrehaladtával. Az erősen hidrogenizáló Ru- és Ir-tartalmú katalizátorok /36/ e tulajdonságát is erősen mérgezi a kén: a töredéktermékek szelektivitásának értéke RuMo esetén az eredetinek felére, IrMo-nál az eredetinek 4%-ára csökken. CoMo esetében viszont nincs jelentős változás a szelektivitások értékében. A tiofén  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on lejátszódó HDS reakciójának szelektivitása a második fémet is tartalmazó katalizátorokhoz hasonlóan változik, de a változások mértéke igen kicsiny.

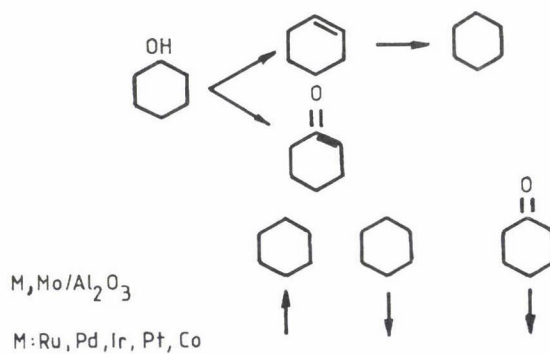
A 13b. ábra /37, 38/ azt illusztrálja, hogy a ciklohexanol átalakulása során is csökken a ciklohexán képződésének szelektivitása, emellett a ketonképződés szelektivitása is csökken. Mind a tiofén, mind a ciklohexanol átalakulásának szelektivitás-változásai azt bizonyítják, hogy  $\text{H}_2\text{S}$  hatására a fémes funkciók (hidrogénezés, hidrogenolízis, dehidrogénezés) visszaszorulnak, a savas funkció (dehidratálás), valamint maga a HDS-reakció kevésbé szorul vissza, vagy éppenséggel növekszik.

Érdekes összefüggés adódik, ha a HDS-re vonatkozó

a.) Szelektivitás változása  $H_2S$ +tiofén impulzusok hatására

	$B^=$	$B$	$< C_4$	THT
$Mo/Al_2O_3$	↑	↓	↓	—
$CoMo/Al_2O_3$	n.v.	n.v.	n.v.	—
$RuMo/Al_2O_3$	↑	↓	↓	n.v.
$PdMo/Al_2O_3$	↑	↓	n.v.	↓
$IrMo/Al_2O_3$	↑	↓	↓	n.v.
$PtMo/Al_2O_3$	↑	↓	n.v.	n.v.

b.) Szelektivitás változása ciklohexanol konverzióval  $H_2S$  hatására



13. ábra.  $H_2S$  hatása a tiofén, illetve ciklohexanol konverzió termékszelektivitására.  
a) tiofén, b) ciklohexanol

TON /1. impulzus//TON /7. impulzus/

értékeket összevetjük a ciklohexanol dehidrogénezés és ciklohexén hidrogénezés, illetve dehidrogénezés összegeire (H+DH)

$$\text{TON}(-\text{H}_2) + \text{TON}(+\text{H}_2)$$

eső, az 1. és 7. impulzusra kapott értékek hányadosával a Ru-, Pd-, Ir- és Pt-tartalmú katalizátorok esetében. E fémek — a TPR és a hidrogén—oxigén titrálás adatai szerint — a kénvegyülettel történő első érintkezés előtt nagyrészt fémes állapotban vannak jelen a katalizátorban. Az M(8-10) fémeket tartalmazó katalizátorok aktivitáscsökkenésének sorrendje a következő:

$$\text{HDS: Ir} > \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Pd}$$

$$\text{H+DH: Pd} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ir}$$

A két szekvencia összevetéséből az következik, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  ellentétes irányban hat e reakciók aktív centrumaira: minél nagyobb a hatás a fémes reakciókra, annál kisebb a HDS-funkcióra. A  $\text{H}_2\text{S}+\text{T}$  HDS-aktivitást csökkentő hatásának sorrendje tehát:

$$\text{IrMo} > \text{RuMo} > \text{PtMo} > \text{CoMo} > \text{PdMo} > \text{Mo}$$

Ha eltekintünk a CoMo-katalizátortól, amelyben csak minimális mennyiségű fémes kobalt van jelen, akkor az aktivitáscsökkenés sorrendje megegyezik a hidrogénes felületmeghatározás és az M(8-10) diszperzitás szerinti sorrenddel (3. táblázat) és pontosan ellenkező e fémek Fermi-szintnél mért elektronállapot-sűrűségének (density of states at the Fermi level) sorrendjével. Irodalmi adatok arra utalnak, hogy minél kisebb ennek értéke, annál nagyobb az elektrondonor szénhidrogének és a  $\text{H}_2\text{S}$ -adszorpciójának mértéke /39, 40/. E tényekkel viszonylag jól magyarázható a  $\text{H}_2\text{S}$  hatása az aktivitásra és ez magyarázhatja a kén hatását is fémes funkciók visszaszorításában. Ennek során az M(8-10) "fémek" a 2.-3. impulzusban legalábbis felületükön szulfidokká alakulnak és mint ilyenek fejtik ki hatásukat. Kérdéses azonban, mennyire tekinthetők a szulfidált M(8-10) fémek e katalizátorrendszerekben egyedi fémszulfidoknak és mennyiben alkotnak a Mo szulfidjaival kettős szulfidokat /41/. Ennek eldöntéséhez (például annak a ténynek a magyarázatához, hogy a PdMo reagálása a  $\text{T}+\text{H}_2\text{S}$  hatásra több tekintetben a Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra emlékeztet) a szulfidált katalizátorok további fizikai vizsgálata lesz szükséges.

Az ilyen katalitikus rendszerek hidrogénező tulajdonságaira vonatkozó irodalmi adatok azonban segítséget nyújtanak a kérdés megválaszolásához. **Shabtai** és mások /11/ szulfidált Ru, Pd, Ir vagy Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós katalizátorok hidrogénező aktivitására a következő sorrendet találták:



Az ugyancsak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós bimetalikus katalizátorok esetében (szulfidált állapotukban) a sorrend



H<sub>2</sub>S-sel kezelt katalizátorainkon a ciklohexanoból történő ciklohexán- és ciklohexanon-képződésre vonatkozó aktivitások összegének /"H+DH"/ sorrendje /38/



Látható, hogy ez a szekvencia nem az egyedi fémek, hanem az M-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalizátorok sorrendjével egyezik meg. Az egyezés még abban a tekintetben is megfelelő, hogy az Ir- és Pt-tartalmú katalizátorok hidrodehidrogénezési aktivitása kevésbé tér el egymástól, mint az egymáshoz közeli (de jóval kisebb) aktivitású RuMo és PdMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktivitása.

A négy fémszulfid HDS-aktivitásának sorrendje **Chianelli** /42/ szerint:



ami teljesen eltér az aktivitások általunk mért sorrendjétől, mind az első tiofén-impulzus:



mind a 7. tiofén-impulzus után:



Ez az eltérés is azt mutatja, hogy a M/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszerben e fémszulfidok és a MoS egyedi aktivitása nem additívan adja meg a végső aktivitást.

Ezek a tények arra utalnak, hogy a Mo és a másik átmeneti fém már a szulfidálás e kezdeti szakaszában együttesen egy katalitikusan aktív M-S-Mo fázist alakítanak ki /41/. Ezt a következtetést igazolja a katalitikus aktivitás — és különösen a szelektivitás — állandóvá válása már az első T+H<sub>2</sub>S impulzusok után.



## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az OTKA 1887. sz. pályázatának e munka elkészítésénél nyújtott anyagi támogatásért.

## Irodalom

1. B. C. Gates, J. M. Katzer, G. C. A. Schuit, in: *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979, 5. fejezet.
2. P. Grange, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, 21, 135 (1980).
3. C. L. Lee, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 87, 325 (1984).
4. R. Durand, P. Geneste, C. Moreau, J. L. Pirot, *J. Catal.*, 90, 147 (1984).
5. J. R. Katzer, R. Sivasubramanian, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, 20, 155 (1979).
6. J. Shabtai, Que Guohe, K. Balusami, N. K. Nag, F. E. Massoth, *J. Catal.*, 113, 206 (1988).
7. B. Delmon, *Proc. 3rd Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Ann Arbor, Michigan 1979, pp. 77–85.
8. H. Topsøe, *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals*. D. Reidel Publ. Comp. 1983, pp. 329–360.
9. Yu. I. Yermakov, A. N. Startsev, V. A. Burnistrov, O. N. Shumillo, N. N. Bugakov, *Appl. Catal.*, 18, 33 (1985).
10. H. Topsøe, B. S. Clausen, *Appl. Catal.*, 25, 273 (1986).
11. J. Shabtai, N. K. Nag, F. E. Massoth, *J. Catal.*, 104, 413 (1987).
12. M. Dobrovolszky, Z. Paál, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96, 1009 (1987).
13. T. I. Korányi, Z. Paál, in: *Catalysis in Petroleum Refining*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 53, Elsevier, Amsterdam 1990, p. 261.
14. T. I. Korányi, I. Manninger, Z. Paál, O. Marks, J. R. Günter, *J. Catal.*, 116, 422 (1989).
15. M. Dobrovolszky, P. Tétényi, Z. Paál, *Chem. Eng. Comm.*, 83, 287 (1989).
16. M. Dobrovolszky, P. Tétényi, *Acta Chim. Hung.*, 131, 203 (1994).
17. T. I. Korányi, I. Manninger, Z. Paál, *Solid State Ionics*, 32/33, 1012 (1989).
18. J. R. Günter, O. Marks, T. I. Korányi, Z. Paál, *Appl. Catal.*, 39, 285 (1988).
19. M. Dobrovolszky, K. Matusek, Z. Paál, P. Tétényi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3137 (1993).
20. You-Chang Xie, You-Qi Tang, *Adv. Catal.*, 37, 1 (1990).
21. T. I. Korányi, M. Schikorra, Z. Paál, R. Schlögl, J. Schütze, M. Wesemann, *Appl. Surf. Sci.*, 68, 307 (1993).
22. O. Magnin, J. Kristóf, Zs. Németh-Tóth, P. Tétényi, J. Mink, *Vith Austrian-Hungarian Int. Conf. on Vibrational Spectroscopy*, Hungary, 1994.
23. M. Dobrovolszky, M. Muhler, Z. Paál, P. Tétényi, *National Conference of Catalysis*, Kruger National Park South Africa, 1992.
24. T. I. Korányi, Z. Paál, *Appl. Surf. Sci.*, 52, 141 (1991).
25. M. Dobrovolszky, Z. Paál, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 51, 101 (1993).
26. K. S. Seshadri, F. E. Massoth, L. Petrakis, *J. Catal.*, 19, 95 (1970).
27. E. Delgado, G. A. Fuentes, C. Hermann, G. Kunzmann, H. Knözinger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93, 735 (1984).
28. F. E. Massoth, *J. Catal.*, 36, 164 (1975).
29. P. Arnoldy, J. S. M. van den Heijkant, G. D. de Bok, J. A. Moulijn, *J. Catal.*, 92, 35 (1985).
30. T. M. Brunier, M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 3225 (1992).
31. V. Morávek, M. Kraus, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 50, 2159 (1985); V. Zdrázil, M. Kraus, in: *Catalytic Hydrogenation* (Ed. L. Cervený), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 42, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 257.
32. H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, 26, 361 (1984).
33. B. Delmon, in: *Catalysis in Petroleum Refining*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 53, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 1.

34. K. C. Campbell, M. L. Mirza, S. J. Thomson, G. Webb, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 80, 1689 (1984).
35. P. Tétányi, React. Kinet. Catal. Lett., 47, 93 (1992).
36. Z. Paál, P. Tétányi, Nature, 267, 234 (1977).
37. M. Dobrovolszky, Z. Paál, P. Tétányi, Catal. Today, 9, 113 (1991).
38. M. Dobrovolszky, Z. Paál, P. Tétányi, React. Kinet. Catal. Lett., 47, 239 (1992).
39. T. Tanh Phuong, J. Massardier, P. Gallezot, J. Catal., 102, 456 (1976).
40. P. R. Nagipa da Silva, M. Guenin, R. Frety, Kém. Közlem., 68, 287 (1987–88).
41. S. Harris, R. R. Chianelli, J. Catal., 98, 17 (1986).
42. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, J. Catal., 67, 430 (1981); R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, W.-H. Pan, E. Stiefel, J. Catal., 86, 226 (1984).

## ELEKTROKATALÍZIS: HÍD KÉT TUDOMÁNYÁG KÖZÖTT\*

INZELT GYÖRGY  
a kémiai tud. doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai Tanszék,  
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.)

Visszatekintve az elmúlt évtizedek kémiai kutatásainak fő törekvéseire, könnyen megállapíthatjuk, hogy a kémiai folyamatok sebességének célszerű megváltoztatása — az esetek többségében annak gyorsítása — kiemelkedő szerephez jutott. E vizsgálatok hajtóereje nyilvánvalóan a gyakorlat támasztotta igény volt. Egy vegyész, ha ilyen feladatot kíván megoldani, új, kisebb aktiválási energiát igénylő reakcióutat nyitó katalizátort keres, hiszen a reakciósebesség növelése más módon, például a hőmérséklet emelésével nagyobb energiaigényt jelent, és a legtöbb esetben csak korlátozott mértékben használható. Nem volt ez másképpen az elektrokémiában sem, ahol ez az igény a hatvanas években erősödött fel az elektrokémiai reaktorok hatásfokának és teljesítményének növelésével kapcsolatban /1—4/. Természetesen az elektrokémiai módszerek alkalmazásának egyik nagy előnye egyébként is éppen abban rejlik, hogy lehetőségünk van az aktiválási energia sajátos csökkentésére az elektródpotenciál változtatásával, így eleve biztosíthatók az enyhe reakciókörülmények (pl. kis hőmérséklet és nyomás).

Sajnos ezekben az időkben már a tudomány, és így a kémiai tudomány is, olyan mértékben specializálódott, hogy a reakciókinetika részét képező katalízistudomány és az elektrokémiai katalízis hosszú évekig egymástól függetlenül fejlődött. Ez az elkülönülés tapasztalható volt mind az egyetemi oktatásban, mind a szakmai szerveződésekben, és az új felismerések is különböző szakmai fórumokon kerültek megtárgyalásra. Az utóbbi időben egyre nyilvánvalóbbá vált ennek a helyzetnek a tarthatatlansága. Az elektrokémikusok felismerték, hogy a katalízisvizsgálatok során alkalmazott elvek és módszerek igen gyümölcsözőek a saját kutatási területükön /5/, de annak is tanúi lehe-

---

\*Készült a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának az 1994. évi akadémiai közgyűléshez csatlakozó ülésén elhangzott előadás alapján.

tünk, hogy az elektrokémiai szemléletmód miként hat megtermékenyítően a heterogén katalízis kutatása során nyert jelenségek értelmezésében /6, 7/. Egyrészt az elektrokémiában is természetessé vált az elektródok fizikai és kémiai tulajdonságainak mélyreható vizsgálata, az adszorpciós, kemisorpciós (elektroszorpciós) folyamatok tanulmányozása, másrészt az elektrokémiai módszereket is ma már széleskörűen alkalmazzák a katalízis elemi lépéseinek megismerésére, a katalizátorok jellemzésére és új katalizátorok előállítására.

A Magyar Tudományos Akadémia 1994. évi közgyűlésének keretében a Kémiai Tudományok Osztálya a katalízist választotta tudományos ülésének témájául.

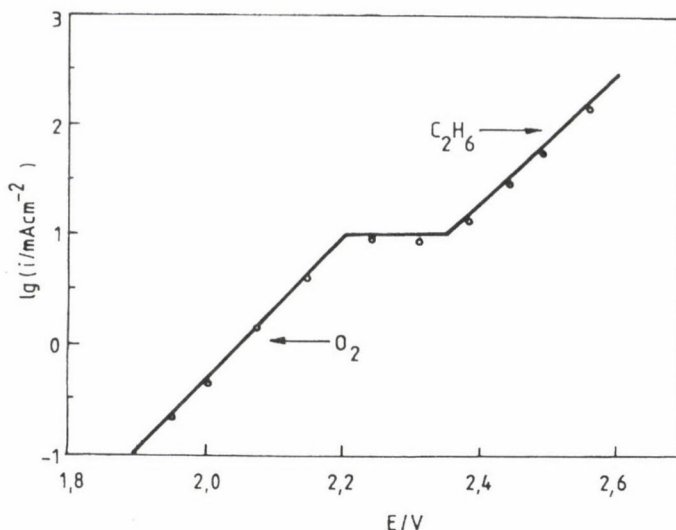
A programban helyet kapott az elektrokatalízis is, ami kétségtelenül ritka esemény egy katalízistudománnyal foglalkozó konferencián, olyannyira, hogy hazánkban, úgy vélem, először történt meg. A t. Olvasó előadásom írásos változatát tartja a kezében. Fő törekvésem az volt, hogy rámutassak az alapvető kapcsolódásokra, ismertessem a fontosabb elveket és módszereket, illusztrálva a jelen törekvéseket az elektródok felületének tudatos és szabályozott megváltoztatásától új, hatékony technikák bemutatásáig, kitérve olyan érdekes jelenségekre is, mint például az elektrokémiai oszcillációk. A teljességre törekvés nem lehetett célom, de ez szerencsére nem is szükséges, mert bő irodalom /1–19/ áll a részletek iránt érdeklődő olvasó rendelkezésére, mely összefoglaló munkák közül elsősorban **Horányi** kitűnő monográfiáját /3/ ajánlom szíves figyelmükbe.

## 1. Prológus avagy Michael Faraday (1791–1867) és az elektrokatalízis

Az elektrokémia tudománnyá válása tulajdonképpen **Faraday** munkásságával kezdődött, amikor 1833-ban megfogalmazta az elektrolízis törvényeit. (Persze nem feledkezhetünk meg **Galvaniról**, **Voltáról**, **Davyről** és a többiekről sem /20/, hiszen az ő felismeréseik alapján és módszereikkel dolgozott **Faraday** is.)

Mégis mérföldkő tárgyunk szempontjából is az 1833-as év. Ez év novemberében például **Faraday** felismerte a platina katalizáló hatását a  $H_2 + O_2$  reakcióra, és megállapította azt is, hogy a platinán adszorbeáltatott etán inhibeálja a reakciót. Naplója bejegyzései pedig arról tanúskodnak, hogy 1833. december 24-én végezte el meghatározó kísérleteit, nevezetesen az  $SnCl_2$  és  $PbCl_2$  olvadék, illetve december 26-án az  $PbCl_2$ ,  $PbI_2$  és  $SnCl_2$  vizes oldatának elektrolízisét (csak december 25-én nem dolgozott!), melynek eredményei alapul szolgáltak a törvények megfogalmazásához. Nem sokkal később, 1834 elején azonban csalódás érte hősünket. Tudniillik ecetsav (acetát) elektrokémiai oxidációjakor etánt kapott, és saját törvényeit sem tudta igazolni.





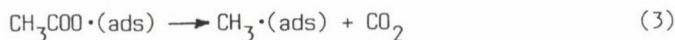
1. ábra. Az áram — potenciálfüggvény és a képződő termék acetátoldatok elektrolízisekor. Elektród: platina

Nem lehet megállapítani, hogy ez milyen szerepet játszott abban, hogy érdeklődése ezután másfelé fordult, és "kénytelen" volt más területeken (pl. anyagok optikai, dielektromos és mágneses tulajdonságai témakörben) alapvető felfedezéseket tenni /21/.

Még megérte, hogy **Kolbe** /22/ kiaknázza azokat a kémiai lehetőségeket, amelyek szerves savak (illetve sóik) elektrolízisében rejlettek. A **Kolbe-szintézis**, amelyet **Wurtz** /23/ fejlesztett tovább, a mai napig szerepel a szerves kémikusok eszköztárában:



E módszerrel nemcsak szénhidrogént, hanem hosszabb szénláncú zsírsavakat, illetve alkoholt (szénelektródon) is elő lehet állítani /24/. A **Kolbe-szintézis** Pt-anódon nagy áramsűrűséggel (nagy túlfeszültségnél) megy végbe, amint azt az 1. ábra mutatja. Váratlan, de tipikusan elektrokatalitikus reakció, melynek mechanizmusát ma a következőképp képzeljük el:





## 2. Az elektrokatalízis és kapcsolata a folyadékfázisú heterogén katalízissel

Noha a szisztematikus mérések az áram és a túlfeszültség közötti összefüggésre nagyon korán megkezdődtek, és megállapítást nyert például, hogy azonos túlfeszültségnél a hidrogénfejlődés sebessége akár százmilliószoros eltérést mutat különböző fémeken, az elektrokatalízis kifejezés 1934-ben jelent meg először az irodalomban [25]. Azonban egészen a hatvanas évek elejéig nem használták, és csak a tüzelőanyag-elemekkel kapcsolatos intenzív kutatásokkal kapcsolatosan jelent meg ismét és terjedt el [1, 3, 4].

Mi az elektrokatalízis?

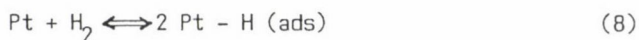
Az elektrokatalízisen az elektrokémiai folyamatok specifikus felgyorsítását értjük. Az anyag, melynek döntő szerep jut a reakciósebesség növelésében, de nem használódik el a kémiai átalakulás során — tehát a katalizátor — általában maga az elektród.

Az elektrokémia kapcsolata a katalízissel — és mivel eleve heterogén reakciókról van szó, kiváltképp a heterogén katalízissel — azonban bensőségebb és sokrétűbb.

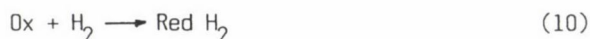
Elsősorban természetesen arról van szó, hogy az elektrokatalitikus és a folyadékfázisú heterogén katalitikus reakciók között igen nagy a hasonlóság, ha pedig a folyadékfázisú (vizesfázisú) heterogén oxidációkat vagy redukciókat nézzük, lényegében nincs is különbség. Alapjában véve a töltésátlépési reakció az a szoros kapocs, amely e katalitikus reakciókat és a megfelelő elektrokatalitikus reakciókat összefűzi. Könnyen megérthetők az elmondottak, ha a katalitikus és elektrokatalitikus hidrogénezés, illetve oxidáció példáját nézzük.

1. példa: Folyadékfázisú (vizes) katalitikus hidrogénezés és elektroredukció [3, 5, 8]

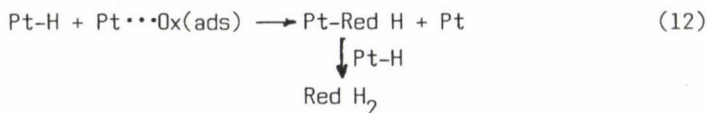
Savas oldatba hidrogéngázt vezetve, mind platinapor katalizátoron, mind platinaelektródon a következő egyensúlyi reakciók játszódnak le:



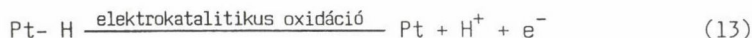
Ha a platinapor, illetve a platinaelektrod (pl. lemez) egyensúlyban van a  $p_{\text{H}_2}$  nyomású hidrogéngázzal, mindkettő hidrogénelektrodként fog viselkedni, tehát egy összehasonlító elektrodhoz képest mérve ugyanazt a potenciált kell észlelnünk. Ez a kísérlet poron esetleg technikailag nehezen kivitelezhető, de a termodinamikai egyenértékűség miatt ugyanaz a szigorú kapcsolat kell hogy fennálljon a  $\text{H}_2$  nyomása (fugacitása), a  $\text{H}^+$ -ionok aktivitása ( $a_{\text{H}^+}$ ) és az elektrodpotenciál ( $\epsilon$ ) között. Bizonyos mértékig szabad kezünk van annak megválasztásában, hogy mely összetevőket tekintjük a rendszer termodinamikai komponenseinek. Ha a katalitikus hidrogénezést nézzük, a  $\text{H}_2$  és  $\text{H}^+$  a megfelelő választás, ekkor  $p_{\text{H}_2}$  és  $a_{\text{H}^+}$  jellemzi egyértelműen a rendszer állapotát. Az elektrokatalitikus megközelítés viszont a  $\text{H}^+$ -ionokat és az elektronokat ( $\text{e}^-$ ) kezeli független összetevőkként, és a rendszer állapotát  $a_{\text{H}^+}$ -val és  $\epsilon$ -nal definiálja. Persze kérdéses lehet az, hogy kezelhetjük-e az elektront mint valódi komponenst. Elektrokémiai módszerekkel — potenciosztátot használva — képesek vagyunk arra, hogy jól meghatározott módon elektronokat juttassunk a rendszerbe. Adott hidrogénion-koncentrációnál ugyanaz az állapot érhető el a hidrogéngáz parciális nyomásának változtatása útján, illetve elektronok bevitelével. Ha a tárgyalt rendszerbe egy olyan komponenst ( $\text{Ox}$ ) juttatunk, amely redukálható, a következő bruttó reakció megy végbe:



A tulajdonképpeni redukciós reakció első lépése mindig a  $\text{H}_2$  molekula aktiválása, melynek során a H-H kötés felszakad és a (8) reakció szerint  $\text{Pt-H} (\text{ads})$  képződik, ami a tényleges redukálószer. A (9) elektrokémiai reakció alapján egyensúly létezése esetén az elektrod (vagy a katalizátor) potenciáljának mérésével az adszorbeált hidrogén aktivitásáról kaphatunk felvilágosítást. A reakció lejátszódhat valódi katalitikus vagy gyökös mechanizmus szerint:



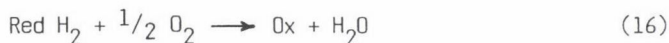
Vagy úgy is, hogy a hidrogén elektrokatalitikus oxidációja szolgáltatja az elektronokat a redukcióhoz:



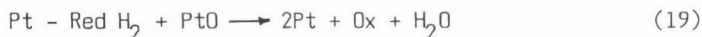
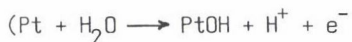
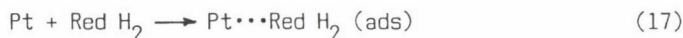
Az elektronok forrása ugyan többféle lehet: molekuláris hidrogén, a felülethez kötött vagy az oldatban levő redoxirendszer, illetve külső áramkör, de függetlenül az elektronforrás természetétől a redukció mechanizmusa és a kinetikai törvényszerűségek ugyanazok.

2. példa: Az oxigénnel való katalitikus oxidáció és az elektrokatalitikus oxidáció

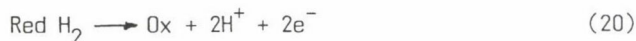
Ha szemügyre vesszük a savoldatba merülő platinaelektródból, illetve oxigénnel telített savoldatban lévő platinapor katalizátorból álló rendszereket, az előbbiekhöz hasonló törvényszerűségek ismerhetők fel. Ekkor oxidálható anyag (Red H<sub>2</sub>) jelenlétében a következő reakció megy végbe:



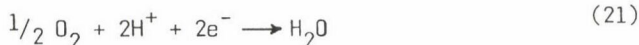
Ez valódi katalitikus mechanizmus szerint a következő úton folyik:



míg ha az oxigén elektrokatalitikus redukciója vonja el az elektronokat a következő reakciólépéseket vehetjük számításba:

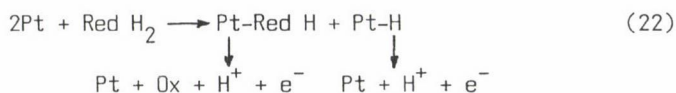


illetve





Mindegyik esetben a (18)–(21) töltésátlépések miatt a potenciál mint elektrokémiai paraméter szabja meg a folyamat sebességét, illetve jellemzi a reakciót. Meg kell jegyezni, hogy a tényleges mechanizmus ennél összetettebb lehet, és nem-egyensúlyi folyamatok is lejátszódhatnak. Irreverzibilis lépés lehet például a Red H<sub>2</sub>-molekula katalitikus dehidrogéneződése:



Mivel itt is töltésátlépési reakciókról van szó, az egyensúly hiánya nem érinti a potenciál fent vázolt meghatározó szerepét.

### 3. Az áram (reakciósebesség) potenciál- és koncentrációfüggése

#### Az adszorpció szerepe

Abból a célból, hogy a későbbiekben szemünk előtt legyen az elektrokémiai paraméterek szerepe, tekintsük át röviden az alapvető összefüggéseket.

Az elektrokémiában az egységnyi felületre vonatkoztatott reakciósebességet ( $v$ ) áramsűrűséggel ( $i$ ) fejezzük ki. A kettő kapcsolatára az alábbi egyszerű egyenlet érvényes

$$v = i/zF, \quad (23)$$

ahol  $F$  a Faraday-állandó,  $z$  pedig a cellareakció töltésszáma.

Az áramot pedig, amennyiben az aktiválást igénylő töltésátlépési reakció a leggátoltabb folyamat (tehát nem a diffúzió vagy valamilyen megelőző, az oldatban lejátszódó kémiai reakció) — és jelen esetben számunkra most ez az érdekes — az alábbi összefüggéssel fejezhetjük ki.

$$i = zF \frac{kT}{h} (C_R)_S \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F E^{0'}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (24)$$

ahol  $\Delta G^{0\ddagger}$  a reakció aktiválási szabadentalpiája,  $E^{0'}$  a cellareakció formális (standard) potenciálja,  $\beta$  az átlépési tényező ( $\beta$  értéke általában 0,5),  $\eta$  a túlfeszültség és  $(C_R)_S$  a reagáló speciesz felületi koncentrációja.

A felületi koncentráció a megfelelő adszorpciós izoterma ismeretében számítható. Ilyen például a Langmuir-izoterma:

$$\frac{r_i}{r_{i,T} - r_i} = \beta_i a_i^b = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (25)$$

$$r_i = \frac{r_{i,T} \beta_i c_i}{1 + \sum_j \beta_j c_j} \quad (26)$$

ahol  $\beta_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right)$ ,  $r_i$  és  $r_{i,T}$  az  $i$  részecskére vonatkozó felületi többletmennyiség, illetve a maximálisan elérhető adszorbeált mennyiség,  $\theta$  a felületi borítottság.

Ha az elektród felülete heterogén, akkor a Tyomkin-féle izotermát használhatjuk:

$$r_i = \frac{RT}{2g} \ln(\beta_i a_i^b) \quad (27)$$

ahol  $g$  a heterogenitással összefüggő tényező. Ha az adszorbeált részecskék között kölcsönhatás van, akkor a Frumkin-izoterma írja le megközelítő hűség-gel a viszonyokat:

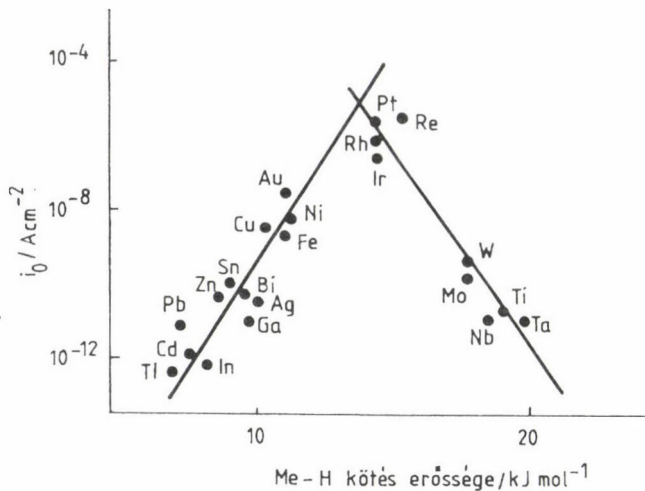
$$\beta_i a_i^b = \frac{r_i}{r_{i,T} - r_i} \exp\left(\frac{2gr_i}{RT}\right) \quad (28)$$

Tárgyunk szempontjából fontos mennyiség még a csereáram ( $i_0$ ), amely  $\eta = 0$  értékre vonatkozik, és az adott elektród elektrokatalitikus aktivitása mértékének tekinthető:

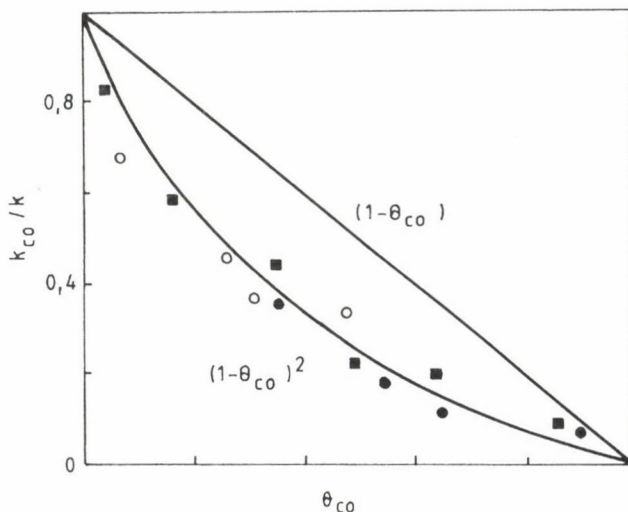
$$i_0 = zF \frac{kT}{h} (C_R)_S \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{FE}^0}{RT}\right) \quad (29)$$

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad (30)$$

Például, ha a hidrogénfejlődési reakciót nézzük különböző fémelektródokon, a 2. ábrán látható összefüggés adódik a csereáram és a fém—hidrogén kötés erőssége között, ami a d-sáv betöltöttségével van összefüggésben. Kis kötés energiáknál a hidrogén adszorpciója, vagyis a hidrogénion redukciója (az ellenkező folyamatban a H-H-kötés szakadása), míg nagy kötéserősségnél a deszorpciós folyamat sebességmeghatározó lépés. Természetesen ez érvényes a kontakt katalitikus reakciókra is /26/, és világosan kitűnik egy, egyszerűen

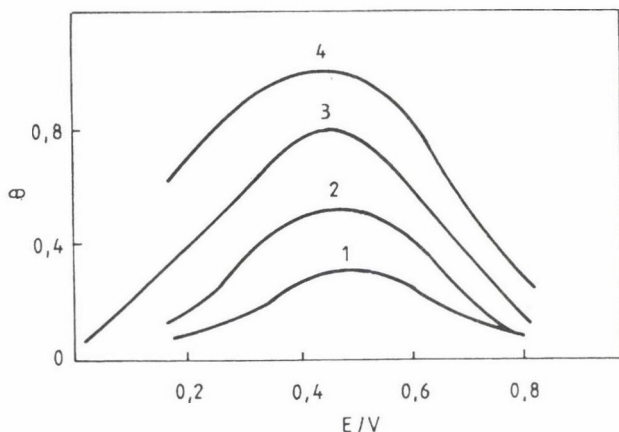


2. ábra. A hidrogénfejlődési reakció sebessége az elektród anyagi minőségének függvényében. (A csereáram függése a fém-H-kötés erősségétől) /38/



3. ábra. A felületi folyamatok azonosságának igazolása elektrolízis és gázfázisú heterogén katalízis esetén. Szelektív mérgezés hatása a hidrogénmolekula oxidációjára (■) Pt-katalizátor, (○) Pt-elektrod, (●) Rh-katalizátor. A relatív sebességcsökkenés a szén-monoxid katalizátorméregre vonatkozó borítottság függvényében /27/

meghatározható elektrokémiai mennyiség használatának előnye a folyamat jellemzése, a várható katalitikus aktivitás megjósolása szempontjából.



4. ábra. Metanolra vonatkoztatott borítottság változása a potenciállal  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -oldatban különböző metanolkoncentrációk esetén: (1)  $10^{-3}$ , (2)  $10^{-2}$ , (3)  $10^{-1}$  és (4)  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   
/1/

A felületi folyamatok azonosságát kívánjuk illusztrálni a 3. ábrán is, ahol a reakciósebesség csökkenését mutatjuk be a szén-monoxid katalizátorméregre vonatkozó borítottság függvényében elektrokatalitikus és gázfázisú heterogénkatalitikus hidrogénoxidáció esetén /27/. Az a meggyőződés, hogy az adszorpciónak, kiváltképp ionok és szerves molekulák specifikus adszorpciójának, kemisorpciójának meghatározó szerepe van az elektródfolyamatok mechanizmusa szempontjánál szintén a hatvanas években vált általánossá /28/. Különösen a hatékony, új in situ módszerek kidolgozása és alkalmazása révén ma már, ha nem is teljesen ellentmondásmentes, de alapjában véve megbízható ismeretekkel rendelkezünk arról, hogy a legkülönbözőbb rendszerek esetén milyen az adszorpció potenciál- és koncentrációfüggése, és az értelmezési bizonytalanságokat is nagyrészt sikerült feloldani. Kezdetben elsősorban a radioaktív nyomjelzés /3, 29, 30/ és az ellipszometria (az elektród felületéről visszavert polarizált fény vizsgálata) /31/ szolgáltatott értékes adatokat, míg az utóbbi időben a spektroszkópiai módszerek /32, 33/ és az elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (EQCM) /34/ használata nyújtott értékes vizsgálati lehetőséget.

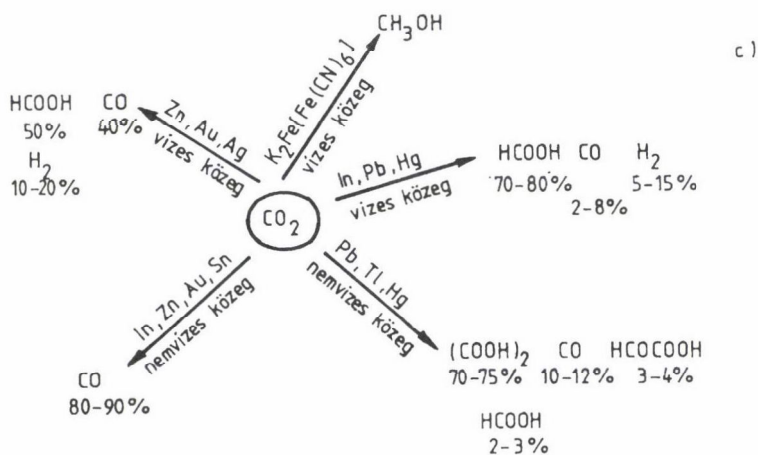
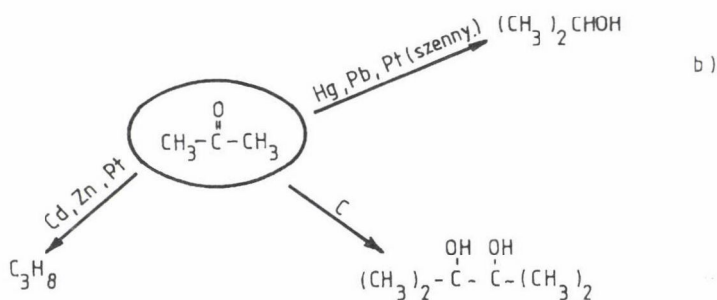
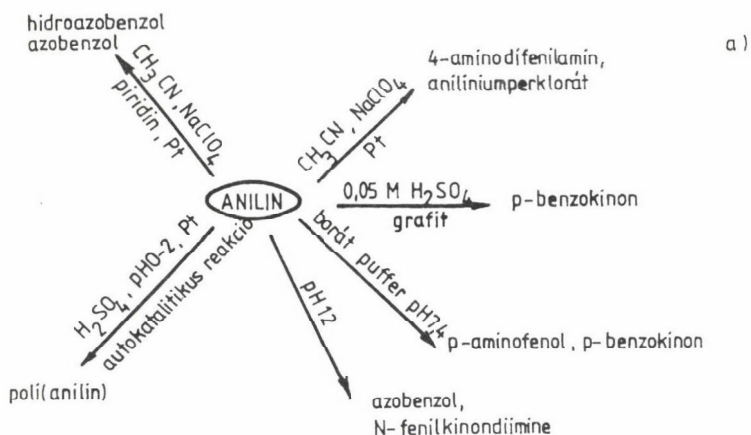
Éppen a radioaktív nyomjelzéses mérések eredményei alapján sikerült **Horányinak** /3/ rámutatni arra, hogy a gyakorta észlelt harang alakú görbék (4. ábra) értelmezése sok esetben hibás. Tudniillik elméleti megfontolások alapján az adszorpció reverzibilitását feltételezve ilyen potenciál- és koncentrációfüggés adódik, de egyensúlyi borítottságot feltételezni kemisorp-



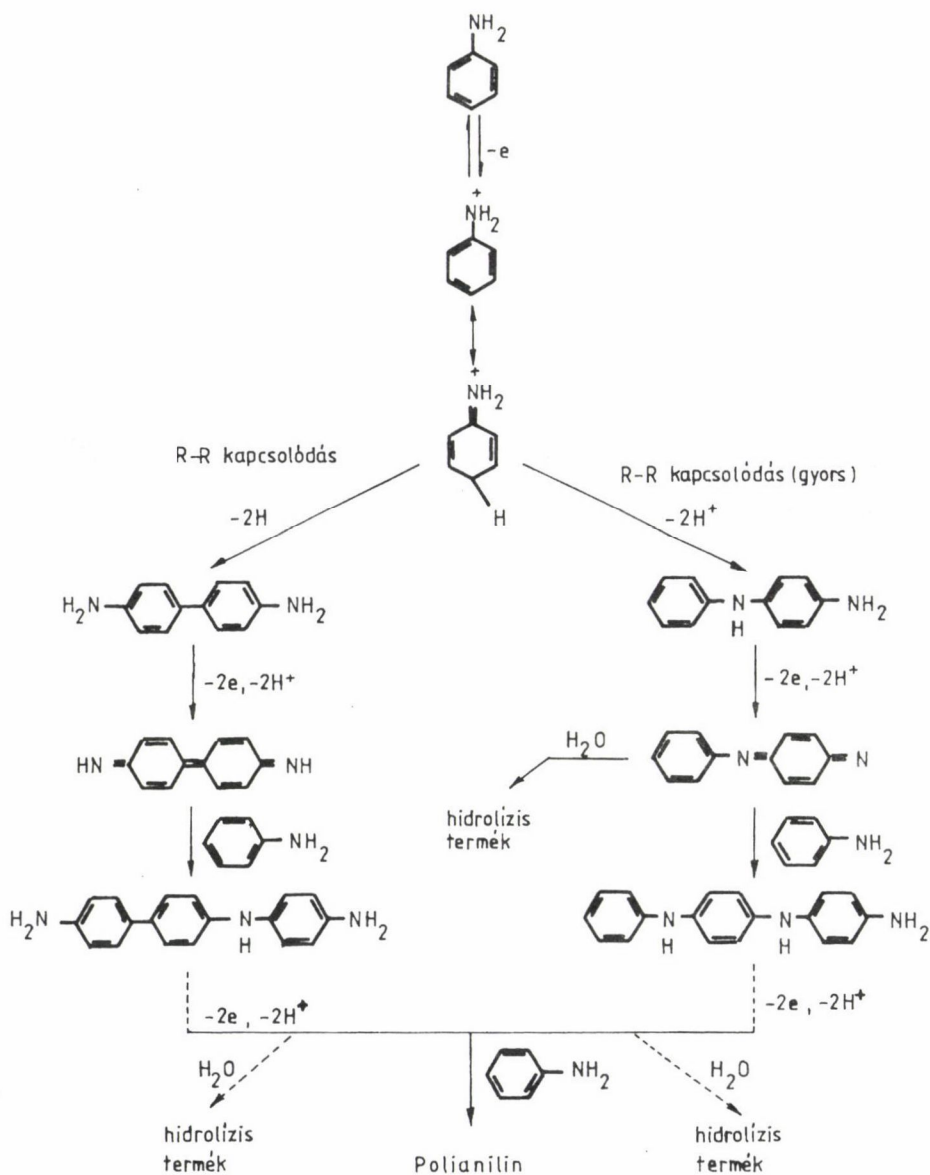
ció esetén nyilvánvalóan helytelen. Mindazonáltal Horányi /3/ bebizonyította, hogy stacionárius esetben akár akkor is, ha az adszorpció maga is oxidációs, illetve redukciós folyamat, a görbesor alakja hasonló lesz.

#### 4. Az elektród és az elektrolit minőségének, valamint a potenciálnak hatása a termékösszetételre

Az előzőekben már láttuk, hogy az elektród anyagi minőségének igen nagy jelentősége van a különböző folyamatok sebességére. Nyilvánvaló, hogy ha többféle párhuzamos vagy sorozatos reakció játszódhat le — és bonyolultabb vegyületek esetén mindig ez a helyzet —, módunk van a körülményeket oly módon befolyásolni, hogy legalábbis túlnyomórészt kívánatos termék képződjön. Ezt elérhetjük az elektródfém megfelelő megválasztásával, annak célszerű módosításával, vagy a különböző minőségű és koncentrációjú oldat alkalmazása útján. Erre mutatunk néhány példát az alábbiakban. Az 5. ábrán láthatjuk, hogy az anilin elektrokémiai oxidációjakor vagy az acetone és a szén-dioxid redukciójakor igen eltérő termékspektrum adódik a kísérleti körülmények függvényében. (A hőmérséklet hatásával nem foglalkozunk, de szintén fontos paraméter e tekintetben is.) Azt, hogy az elektrokémiai reakciók során valóban igen bonyolult folyamatok játszódnak le, a 6. ábrán illusztráljuk. Savas közegben platinaelektródon az anilin elektrokatalitikus polimerizációja megy végbe. Ekkor elektrokémiailag aktív poli(anilin) képződik. Az elektrokatalitikus jelleg abban is kidomborodik, hogy ha egyszer már kialakul egy poli(anilin) monoréteg, azon az anilin oxidációja már kisebb pozitív potenciálokra is nagyobb sebességgel történik, mint tiszta platina felületen. A polimerizációt jól lehet követni, ha folyamatos potenciálciklizálást használunk, ilyenkor ugyanis a poli(anilin)re jellemző redoxi csúcsok folyamatos növekedése figyelhető meg (7. ábra), mely átalakulásokat jellemző sárga  $\rightleftharpoons$   $\rightleftharpoons$  zöld  $\rightleftharpoons$  kék színváltozás is kíséri. A reakciósémából látható, hogy mellékreakciók is lejátszódhatnak, ezért a kísérleti körülmények (pozitív potenciálhatár, pH, oldatösszetétel) helyes megválasztása kritikus a tekintetben, hogy jó minőségű, szabályos szerkezetű, elektromosan kiválóan vezető polimerhez jussunk. A felületi poli(anilin) réteg maga is bír elektrokatalitikus tulajdonságokkal /15, 17/, de lehetőség van arra is, hogy különböző katalizátorokat (pl. platinarészecskéket, fémtalocianinokat, enzimeket) a filmmel együtt leválasszunk vagy abban utólag rögzítsünk /35, 36/. Számos szerves vegyületből lehet elektrooxidáció révén felületi polimerreteget kialakítani. A felületi film vastagsága könnyen mérhető és szabályozható.

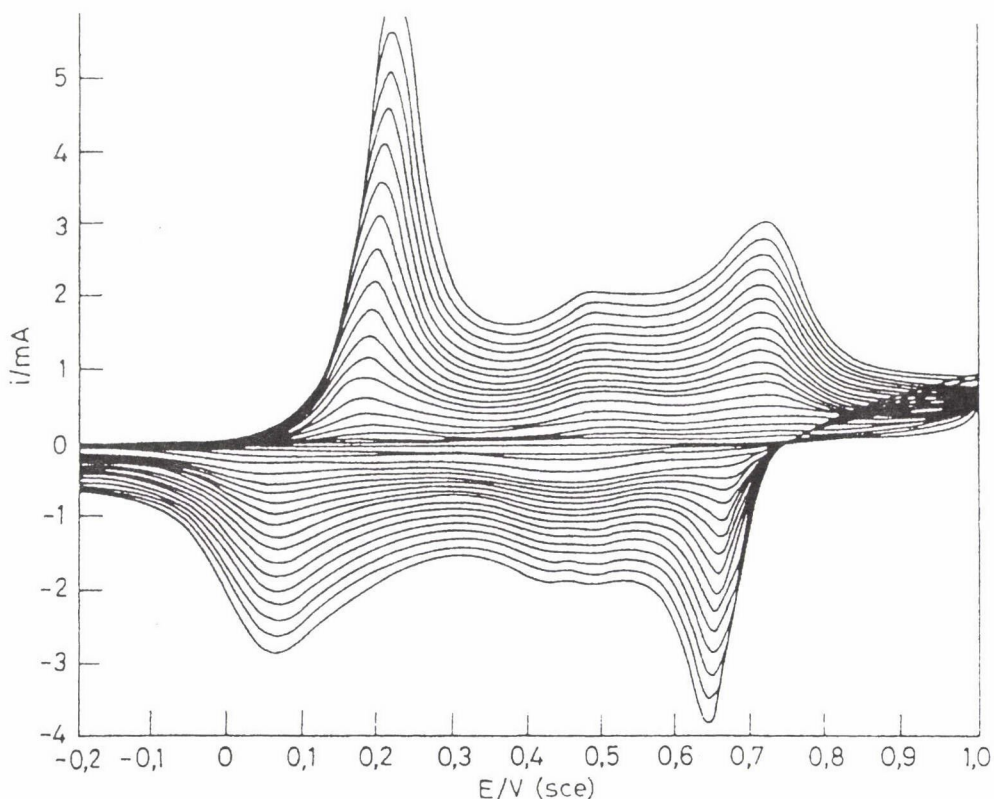


5. ábra. Az elektród és az elektrolit minőségének hatása a termékösszetételre: a) Az anilin oxidációja; b) Az aceton redukciója; c) A szén-dioxid redukciója



6. ábra. Az anilin elektropolimerizációja

A 8. ábrán az o-feniléndiamin elektropolimerizációját mutatjuk be, egyúttal illusztrálva azt is, hogy nemcsak a polimer redoxiátalakításához szükséges töltésből lehet a felületi anyagmennyiségre következtetni, hanem az elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg segítségével a tömegváltozás is követhető.

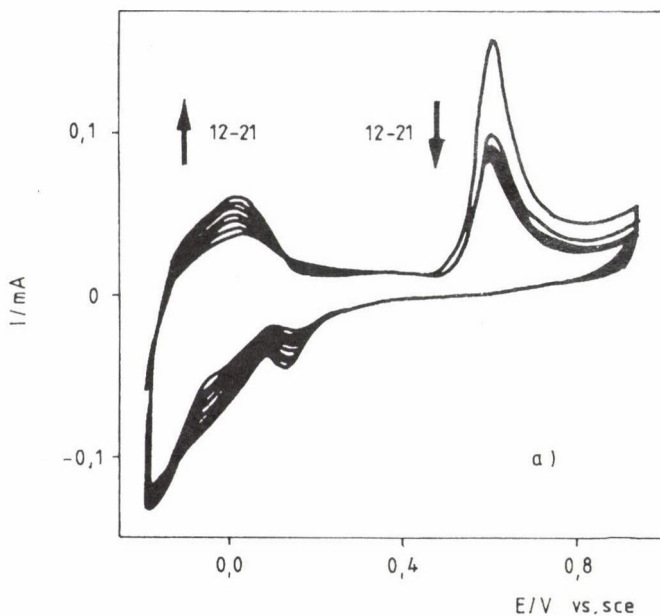


7. ábra. Az anilin platinán történő elektrooxidációja során nyert ciklikus voltammogram-sorozat. Az anilin oxidációja  $E > 0,7$  V-nál megy végbe, a ciklizálás során a poli(anilin) filmre jellemző két csúcspár egyre nő, jelezvén a film vastagodását. Alapelektrolit:  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl, anilin-koncentráció  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

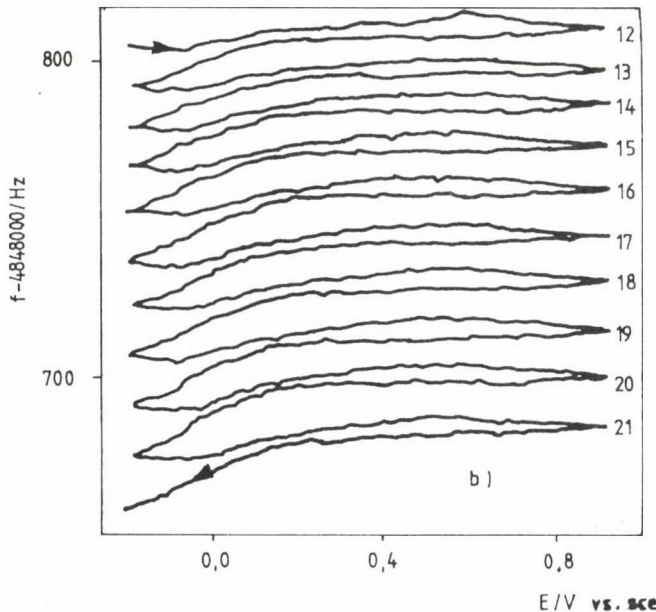
A frekvenciacsökkenés tömegnövekedést jelent;  $1 \text{ Hz} \approx 18 \text{ ng}$   $5 \text{ MHz}$  sajátfrekvenciájú AT vágású kvarckristály esetén. Ugyanúgy nincs akadálya annak sem, hogy szervesetlen, redoxi tulajdonságú felületi rétegeket hozzunk létre. Ezt szemléltetjük a 9. ábrán, amelyen a  $[\text{NiFe}(\text{CN})_6]^{-1/2-}$  film képződése látható. Vastagabb rétegek esetén az ionmozgás — ez esetben a  $\text{K}^+$ -ionok szorpciója és deszorpciója, valamint a film duzzadása — is jól követhető.

Az elektród felületének módosításában rejlő lehetőségek kiaknázására még a későbbiekben visszatérünk, de a szén-dioxid redukciója kapcsán (5. ábra) már látható volt, hogy a hexacianoferrát felületi bevonat alkalmazásával új, értékes termékhez, metanolhoz juthatunk.

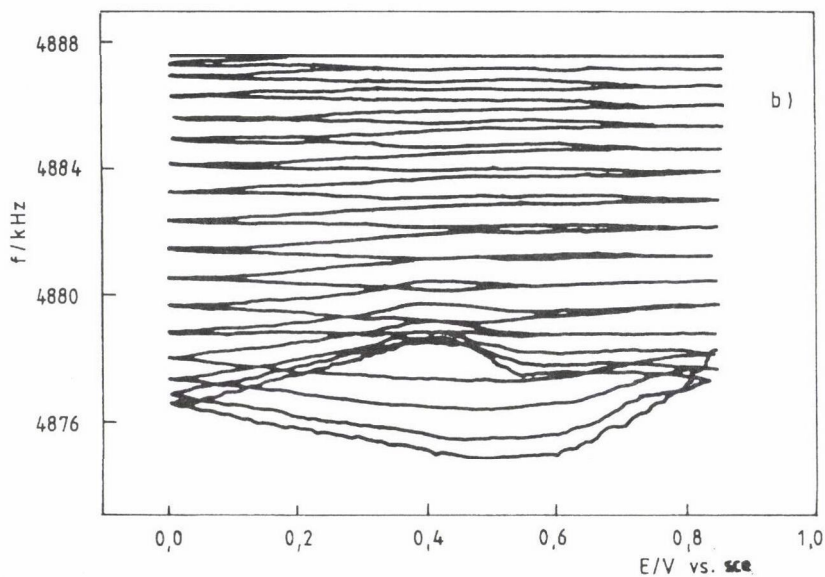
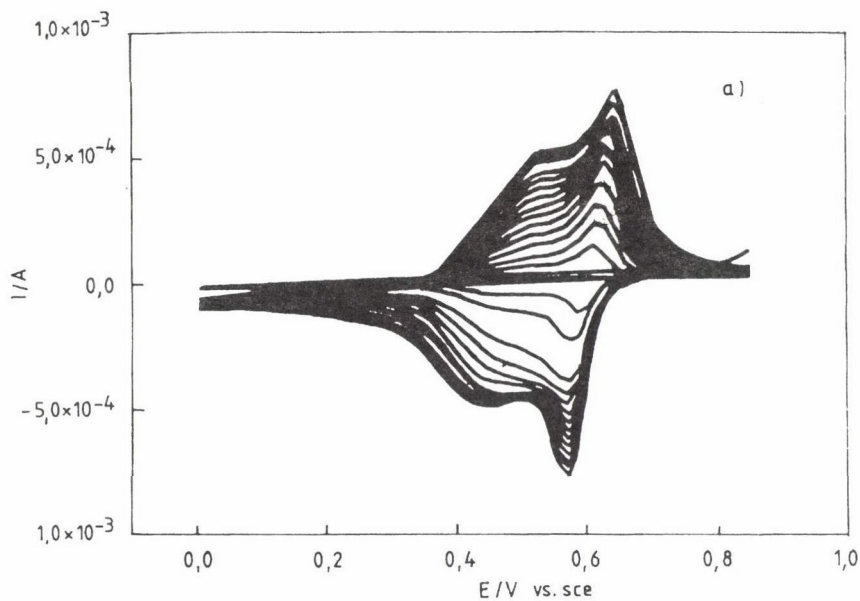




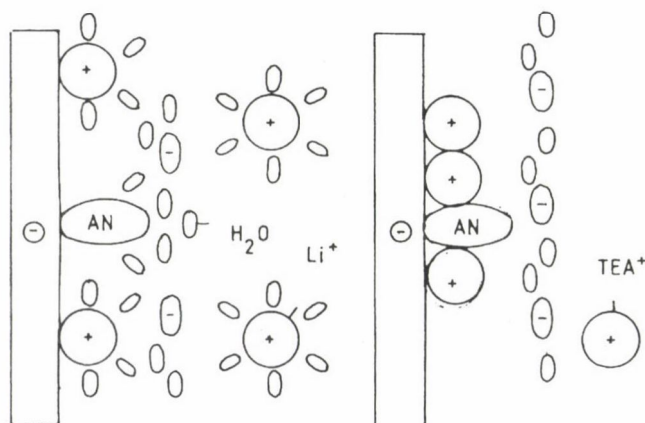
8a. ábra. Ciklikus voltammogramsorozat, amely jelzi, hogy az o-feniléndiamin oxidációja 0,5–0,7 V-on történik, és a képződő polimerfilm elektrokémiaiag aktív a –0,1–0,1 tartományban



8b. ábra. A párhuzamosan észlelt frekvenciaváltozás. Oldatösszetétel:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  és  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  o-feniléndiamin, polarizációsebesség:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $1 \text{ Hz} = 18 \text{ ng}$



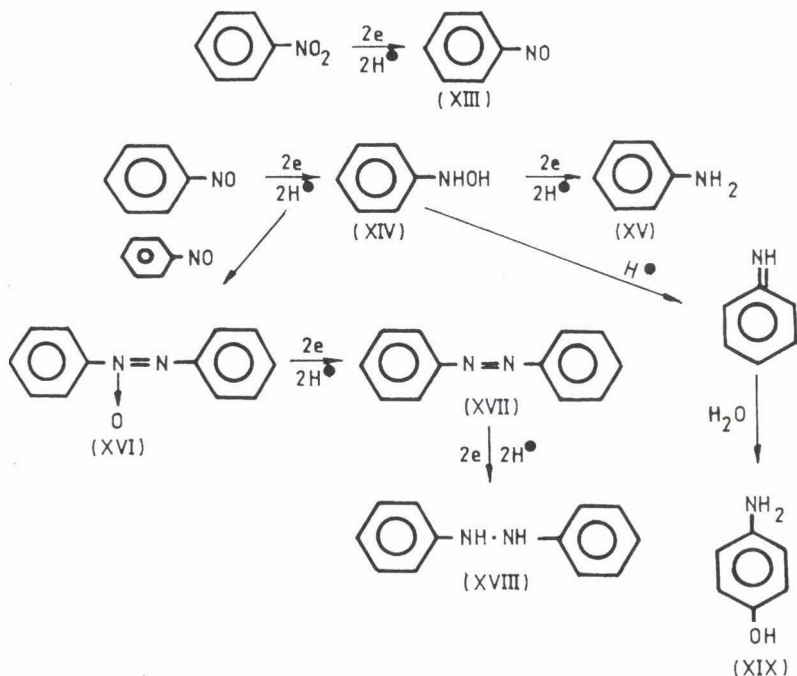
9. ábra.  $\text{NiFe(CN)}_6^{4-}$  film képződése aranyon. Oldat:  $0,48 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ,  $0,002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$  és  $0,002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ , polarizációsebesség:  $25 \text{ mV s}^{-1}$ . Ciklikus voltammogram-sorozat (a) és a megfelelő EQCM görbe (b)



Egy rendkívül érdekes és a gyakorlatban nagy fontosságú példát mutatunk még be annak illusztrálására, hogy a kísérleti körülmények jelentéktelennek tűnő megváltoztatása miként vezethet a kívánt termék képződéséhez, illetve a nemkívánatos párhuzamos reakció gyakorlatilag teljes kiküszöböléséhez. Az akrilnitril redukciójáról van szó, amelynek a reakciósémáját a 10. ábrán mutatjuk be. Ha akrilnitrilt vizes közegben, pl.  $\text{Li}^+$ -ionok jelenlétében redukáljuk, legnagyobbbrészt propionitril képződik, mert a gyökänionok protonálódása sokkal nagyobb sebességgel játszódik le, mint azok dimerizációja. **Baizer** zseniális felismerése az volt, hogy ha kvaterner ammóniumsót ad a

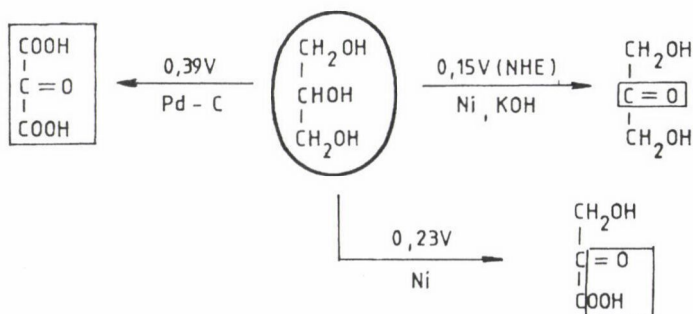
reakcióelegyhez alkálifém-ion helyett, akkor egy nagymértékben protonszegény réteg alakul ki az elektród közvetlen közelében — mivel a tetraetilammónium-ionok gyakorlatilag nem hidratáltak, ellenben pl.  $\text{Li}^+$ -ionokkal (11. ábra) —, így a propionitril képződése kedvezőtlené válik, és a dimerizáció lép az előtérbe. (Egyéb kedvező hatás is jelentkezik, például az akrilnitril oldékonysága megnő.) Ily módon a nyilgyártás fontos köztitermékének, az adiponitrilnek előállítására egy rendkívül előnyös elektrokémiai út nyílt meg. Ennek aránylag egyszerű kivitelezhetősége és nagy szelektivitása (90%-os kitermelés) miatt elég korán megindult a nagyipari termelés is, és a kémiai vagy katalitikus út (az akrilnitril redukciója káliumamalggámmal) már nem jelentett versenytársat. **Baizer** 1959-ben tett alapvető felismerését kétéves fejlesztőmunka követte (1961–1963), és a termelés 1965-ben indult meg a Monsanto cégnél (USA). A termelés itt, valamint az Egyesült Királyságban és Japánban összességében több mint évi 200 000 t mennyiségre futott fel /13, 37, 38/.

**Haber** /39/ még a múlt század végén az aromás nitrovegyületek vizsgálata kapcsán megfigyelte azt, hogy a potenciálnak meghatározó szerepe van a reakció lefolyása és a termékösszetétel szempontjából. (Igen nagyra kell érté-

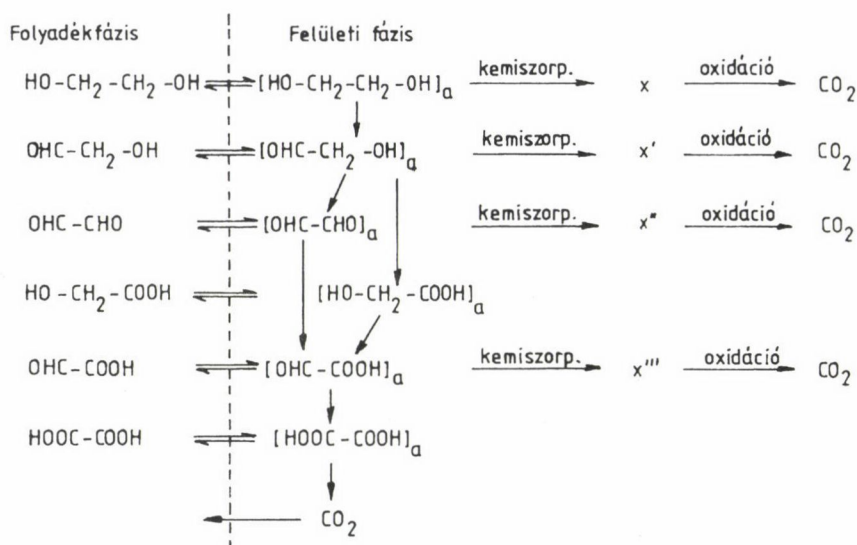


12. ábra. Aromás nitrovegyületek elektroredukciójának reakciósémája



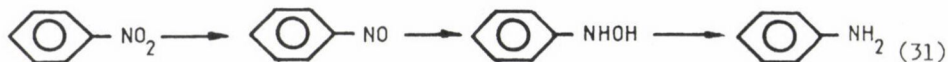


13. ábra. A glicerín oxidációja



14. ábra. Az etilénlikol savas közegben lejátszódó elektrooxidációjának reakciósémája

kelnünk ezt a felismerést az ellenőrzött potenciálon való mérés lehetősége, vagyis a potenciosztát feltalálása előtt 44 évvel.) Kimutatta, hogy a potenciáltól függően a következő reakciósor bármelyik terméke előállítható:



Persze a tényleges mechanizmus valójában sokkal bonyolultabb /4/, proto-nálódás, dimerizáció, hidrolízis reakciók fellépte miatt, amint azt a 12. ábrán látható sémával illusztráljuk.

Hasonlóan klasszikus példa a glicerín oxidációja is (13. ábra) /40–42/.

Az etilénглиkol oxidációja során is a potenciáltól és a közeg savasságától függően (lúgos közegben csak oxalátig megy a reakció, míg savas közegben széndioxidig) a főtermék glikolaldehidtől oxálsavig bármelyik lehet a különböző mértékben oxidált vegyületsor tagjai közül (14. ábra) /43–45/.

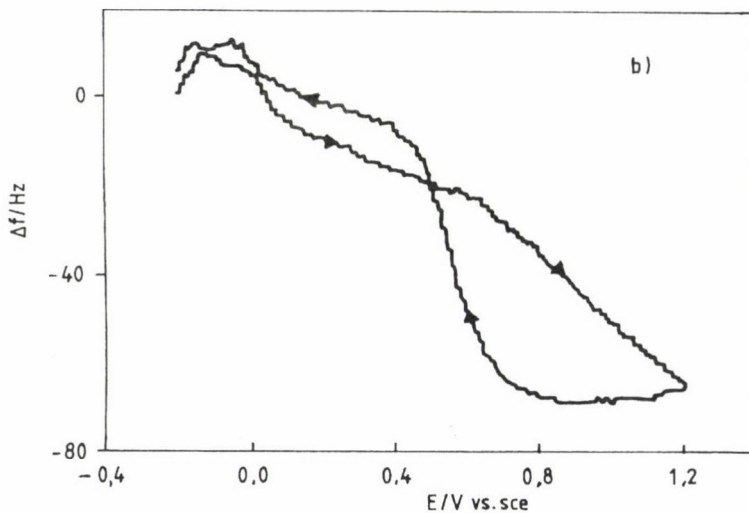
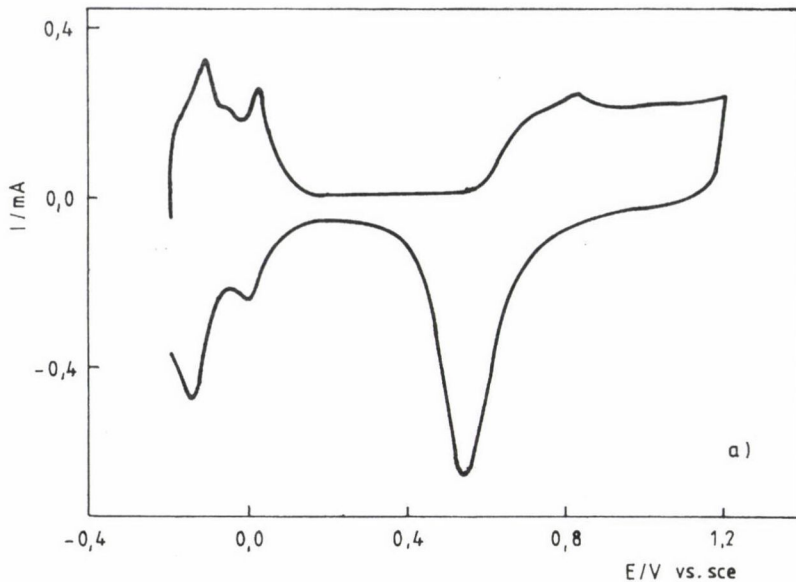
Éppen ebben rejlik az elektrokémiai eljárások egyik előnye, hogy a potenciál aránylag egyszerű szabályozásával a kívánt termék szelektív előállításának lehetősége könnyen megvalósítható, míg hagyományos oxidálószeret választva azok fogyása során a redoxipotenciál nem tartható ellenőrzés alatt.

## 5. Az elektród (katalizátor) felületének módosítása, új típusú katalizátorok

### a) Az adatomos leválás és katalízis

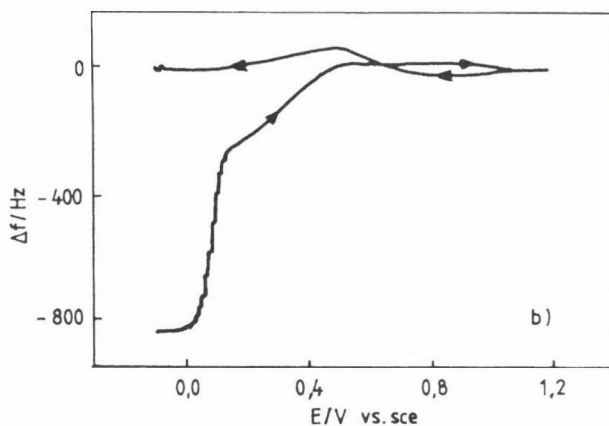
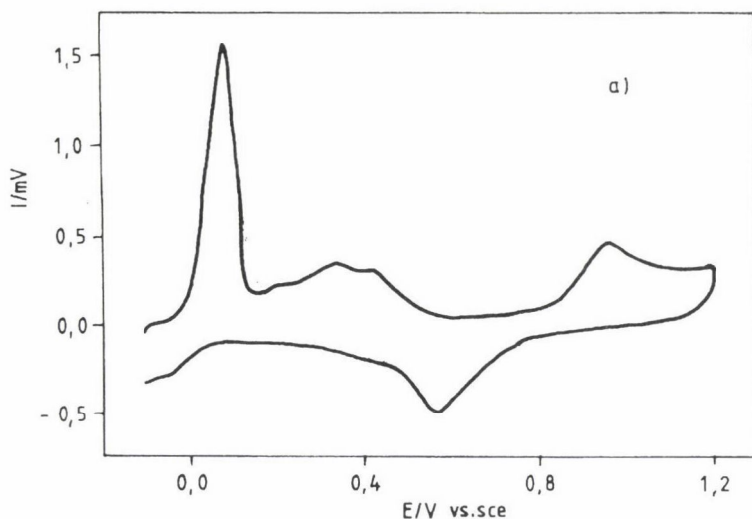
A hetvenes évektől kezdve különösen nagy figyelem irányult az előleválás (adatomos leválás) tanulmányozására /3, 46–51/. Ez azt jelenti, hogy a fémionok leválási potenciáljuknál pozitívabb potenciálon teljes vagy részleges töltésátlépéssel mono- vagy szubmonoréteggént leválnak más minőségű fém (pl. platina) felületére, és annak tulajdonságait, így elektrokatalitikus aktivitását is, jelentősen módosíthatják. Tulajdonképpen a hidrogén és az oxigén adszorpciója is adatomos leválásnak tekinthető. Egy platinaelektródon savas oldatban felvett ciklikus voltammogramot, és ezzel egyidejűleg regisztrált EQCM görbét mutatunk be a 15. ábrán. Tiszta felület esetén három jól elkülönülő tartomány figyelhető meg. Először is az adszorbeált hidrogén oxidációja, illetve a hidrogénionok töltésátlépéssel járó adszorpciója. Ezek reverzibilis folyamatok, és az eltérő kötési energiájú helyeknek megfelelően különböző adszorpciós állapotú hidrogén található a felületen. Ezt követi a pozitívabb potenciálok felé haladva az ún. kettősréteg-tartomány, ahol az ionok adszorpciója játszódik le. Az ehhez tartozó töltés, amely a kettősréteg-kondenzátor feltöltéséhez szükséges, igen csekély.

A harmadik tartomány az oxidáció,  $\text{PtOH}$ ,  $\text{PtO}$  réteg kialakulása, illetve ellenkező irányban ennek redukciója, amely viszont — amint arról az ábra is tanúskodik — kvázireverzibilis folyamat. A hidrogénadszorpcióhoz tartozó tömegváltozás a hidrogén kis atomtömege miatt kicsi. Az ionadszorpció a kettősréteg-tartományban jól észlelhető, míg az oxidaréteg kialakulása jelentős tömegváltozással jár. Ha  $\text{Cu}^{2+}$ -ionokat juttatunk a rendszerbe, alapvető változásokat tapasztalunk. Eltűnnek a hidrogénadszorpciónak megfelelő csúcsok, illetve megjelenik egy, a tömbréz oldódásának megfelelő csúcs, majd pozitívabb potenciáloknál egy, a réz adatomokhoz rendelhető csúcspár (16. ábra). A réz tömbfázis, illetve a rézadatombok ionizációjával kapcsolatos tömegvál-



15. ábra. Platinázott platinaelektrod ciklikus voltammetriás (a) és EQCM (b) válaszfüggvényei.  
Elektrolit:  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Polarizációsebesség:  $10 \text{ mV s}^{-1}$

tozás jól elkülönül a 16a. és b. ábrán. (A redukció során a leválási folyamat kis sebessége, illetve az oxidredukcióval való részleges átfedés miatt a rézleválás nem látható az ábrán.) A 17. ábrán a platinán levő bizmutborítottság hatása látható a ciklikus voltammogramokon /6/. Az előleválás jelensége nemcsak elméleti érdekessége miatt fontos, hanem éppen ez az a jelen-

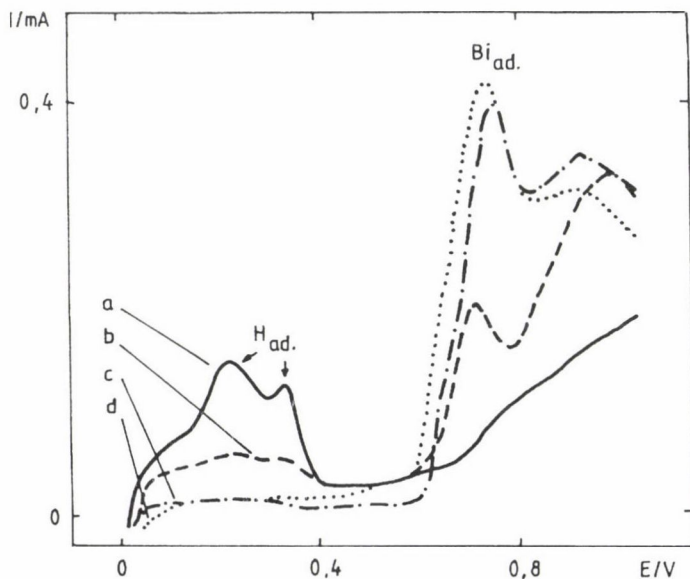


16. ábra. Platinázott platina elektród ciklikus voltammetriás (a) és EQCM (b) görbéi, ha az  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  alapelektrolit  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ -ot tartalmazott. Polarizációsebesség:  $10 \text{ mV s}^{-1}$

ség, amit nemcsak az elektrokatalízisben /3–5/, hanem még inkább új, heterogén katalizátorok előállítása céljából egyre nagyobb mértékben használnak fel /6, 7/.

Az adatomokkal borított felület ugyanis sajátosan befolyásolja a reakciók sebességét. A növekvő borítottság a hidrogénadszorpciót, és ezáltal a dehidrogéneződési reakciók sebességét csökkenti, az oxidációs reakciók lejátszódását viszont elősegíti. Ez utóbbi hatásra több, az egyes rendszerek

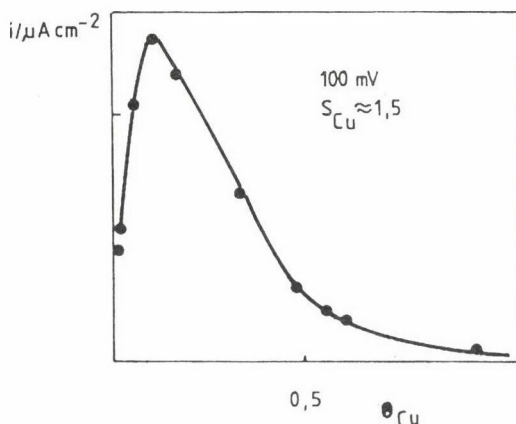




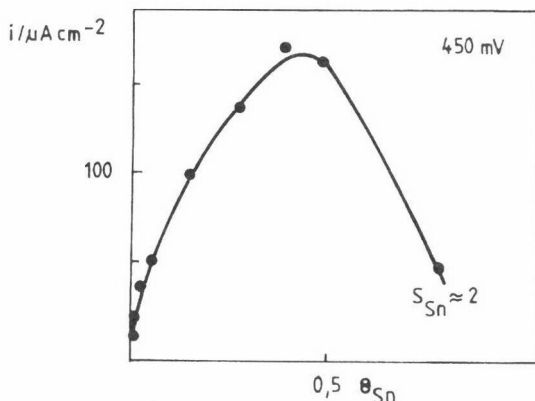
17. ábra. Pt és Bi/Pt porkatalizátor ciklikus voltammogramjai pH = 11,  $v = 0,5 \text{ mVs}^{-1}$ .  
(a) Pt; (b) Bi/Pt = 0,39; (c) Bi/Pt = 1,15 és (d) Bi/Pt = 1,92 /6/

esetén némileg eltérő magyarázat kínálkozik. Egyrészt általában feltételezik, hogy az adatomok viaszosorítják a nagyobb helyigényű, inhibeáló kémisorbeált specieszek képződését vagy reagálnak a katalizátormérgekkel. Másrészt könnyebbé teszik a víz kémisorpcióját, a fém-OH kötés kialakulását, illetve a legtöbb fémadatomban az oxigénadszorpció már kisebb pozitív potenciáloknál bekövetkezik, és a kialakuló felületi oxid az, amelyik azután oxidálja a szerves molekulát. Egyes esetekben, ha az adatomban többféle töltésszámmal rendelkezik, redoxirendszer képződhet a felületen, amely azután részt vesz az oxidációs folyamatokban. Nem elhanyagolható az sem, hogy egyes adatomban stabilizálják a felületi fémoxidokat /52/. Az adatomban kedvező hatását illusztráljuk a 18. és 19. ábrán. Látható, hogy mind az etilén /46/, mind a szén-monoxid /47/ platinán való elektrooxidációja esetén meghatározható az a legkedvezőbb borítottság réz, illetve ón adatombanra nézve, amely mellett a reakciósebesség a legnagyobb.

A bizmut adatomban promotor hatására mutatunk példát a 20. ábrán, ahol a reakciósebesség, illetve a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor potenciálja van a konverzió függvényében feltüntetve  $\alpha$ -tetranol oxigénnel való oxidációja esetén /6/. **Mallát és Baiker** /6, 7/ munkái kitűnő példát szolgáltatnak arra, hogy az elektrokémiai szemléletmód miként hat gyümölcsözően a heterogén katalitikus

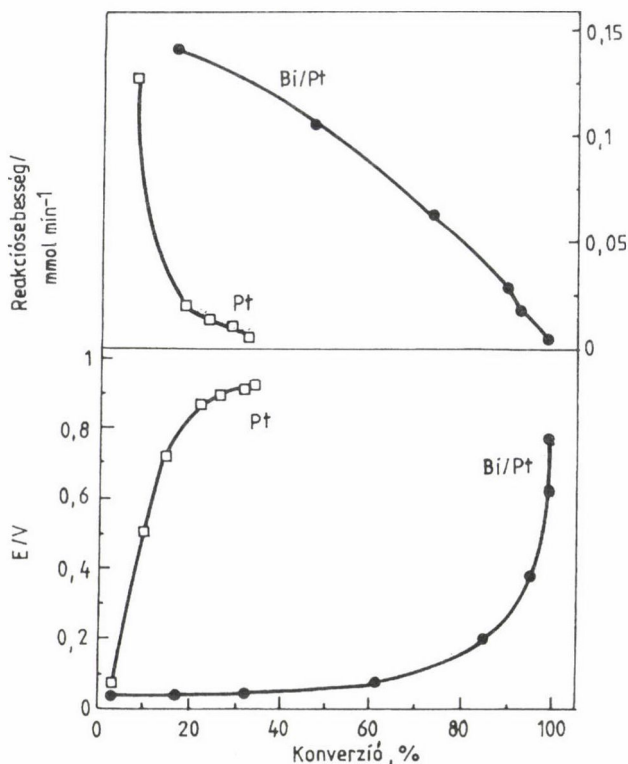


18. ábra. A Cu adatomok hatása az etilén platina-elektrodon végbemenő oxidációjának sebességére /46/



19. ábra. Az Sn adatomok hatása a szén-monoxid Pt-elektrodon végbemenő CO oxidációjának sebességére /47/

kutatásokban. Rámutatnak a közvetlen kapcsolatra a katalitikus és elektrokatalitikus reakciók között, és — amint azt a 20. ábra is illusztrálja — a katalizátor potenciáljának mérése már maga is értékes információt szolgáltat a katalizátor állapotáról (szennyeződéséről, önmérgeződéséről) és a folyamatok lefolyásának mikéntjéről. Például a fenti folyamatokban az oxidáció során, ha nincs mérgeződés a katalizátor potenciálja a hidrogéntartománynak megfelelő, vagyis a felület részlegesen borított adszorbeált hidrogénnel, és csak az alkohol elfogyásakor nő meg jelentősen a potenciál, amikor már az oxigén a fémet oxidálja. Önmérgeződés esetén — Bi adatomok jelenléte nélkül — a reakciósebesség már a kísérlet elején gyorsan és nagymértékben le-

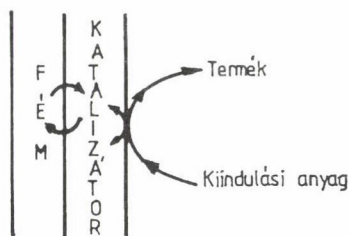


20. ábra. Az  $\alpha$ -tetranol oxidációja Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron 85 °C-on,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  jelenlétében.  
A Bi adatok hatása /6/

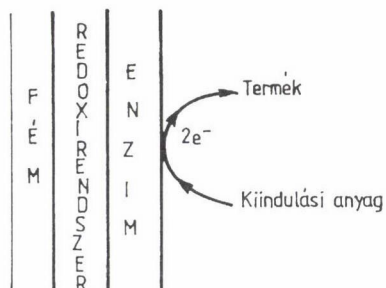
csökken, és a katalizátor potenciálja igen pozitívvá válik. Nagy pozitív potenciálokra a kemisorbeált specieszek folyamatosan és lassan oxidálódnak, és a szabad helyeken kis sebességgel folyik a kívánt reakció.

#### b) Redoxrendszerek és katalizátorok rögzítése az elektród felületén

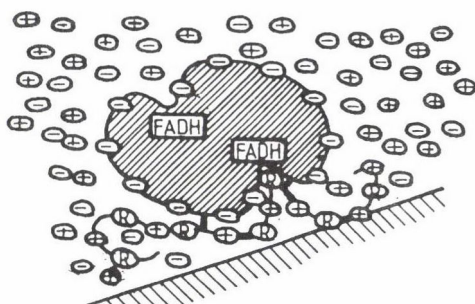
Az utóbbi évtizedben kerültek előtérbe azok a törekvések, amelyek tervezett elektródfelületek kialakítását célozták /3, 9, 14–18, 53–57/. E tekintetben már szóltunk felületi polimer, illetve szervesetlen rétegek kialakulásáról, és arról is, hogy nincs akadálya annak sem, hogy a polimerrétegbe egy adott reakcióra katalitikus aktivitást mutató vegyületet rögzítsünk. Az elektrokémiailag aktív polimerréteg már önmagában is rendelkezhet katalitikus tulajdonságokkal, illetve bonyolult összetételű szerves (biológiai



a)



b)



c)

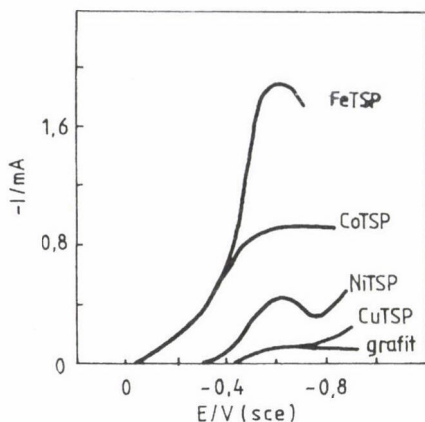
21. ábra. Felületen rögzített hordozós vagy hordozó nélküli katalizátorrendszerek működési sémája

a) példa:  $O_2$  redukció fém-ftalocianinokkal /14, 17, 57/, Co-porfirin dimerrel /14, 15/, vagy viologént tartalmazó polimer, illetve zeolit rétegen /15/,  $CO_2$  redukció hexacianoferráttal /58/, vagy alkohol és aminosav oxidációja  $NiOOH$  rétegen /59, 60/

b) példa: Fém: lehet fénoxid vagy szén is. Redoxrendszer:  $[Os(bpy)_2(pvp)Cl]^{2+/+}$ . Enzim: glükózoxidáz, flavinadenin-dinukleotid (FAD) ( $FAD + 2H^+ \rightleftharpoons FADH_2$ ). Kiindulási anyag: glükóz. Termék: glükonolaktón  $+2H^+$  /61/

c) Gyors töltésátadásra képes redoxirendszert (R) tartalmazó polielektrolit rögzítése az elektród felületén és ehhez kapcsolt enzimszisztéma ábrázolása



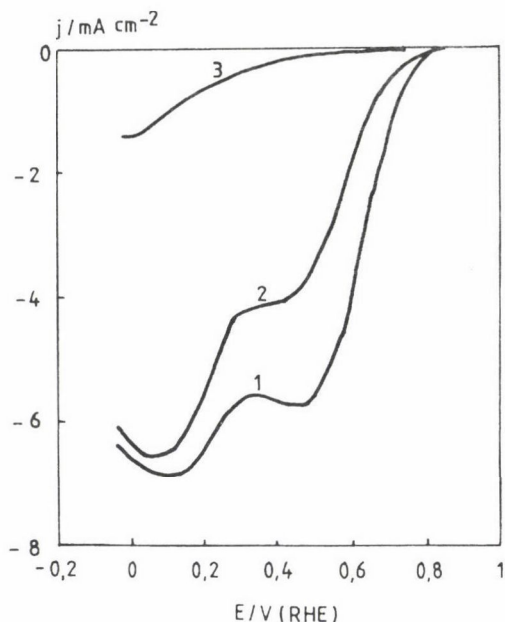


22. ábra. Oxigén katalizált redukciója grafit elektródon. Katalizátor: adszorbeált tetraszulfonált fém ftalocianinok (MeTSP),  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH. Polarizációsebesség:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Forgási sebesség:  $4500 \text{ rpm /10/}$

eredetű) molekulák redoxi átalakítását is lehetővé teszi azáltal, hogy azoknak a fémfelületen való kemisorpcióját (irreverzibilis átalakulását) gátolja. Ilyen rendszerek működési sémáját mutatjuk be a 21. ábrán.

Az a régen ismeretes tény, hogy a fém-ftalocinainok katalizálják az oxigén redukcióját, adta az ötletet, hogy ilyen típusú vegyületeket rögzítsenek az elektród felületén. Ily módon a katalizátor koncentrációja igen jelentős mértékben megnövelhető — a felületen lévő rétegben az aktív redoxihelyek koncentrációja általában  $1\text{--}5 \text{ mol dm}^{-3}$  —, és így a katalízis hatásossága fokozható.

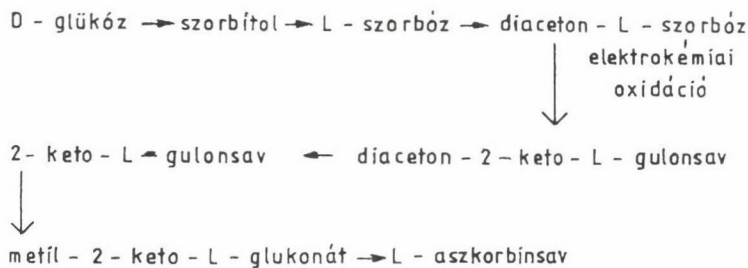
Egy ilyen irányú kísérlet eredményét mutatjuk be a 22. ábrán /10/. E vizsgálatoknál a katalizátor közvetlenül adszorbeáltatták a felületen monoréteg formájában. A kutatások során felismerték azt, hogy vastagabb katalizátorréteg kialakítása mind a stabilitás, mind a konverzió szempontjából előnyösebb, ezért előtérbe kerültek azok a megoldások, amelyekben vastagabb filmeket alkalmaztak, vagy ez rendelkezett katalitikus aktivitással, vagy mint a 23. ábrán bemutatott vizsgálat során, a filmben rögzítették a katalizátort /35/. Meg kell jegyeznünk, hogy létezik egy optimális rétegvastagság, mert igen vastag filmeknél a homogén szerkezetet már nem lehet biztosítani, és a transzportfolyamatok is gátolttá válnak /16/. A 23. ábrán nemcsak a katalizátor hatására bekövetkező áramnövekedés látszik jól, hanem az is, hogy az oxigénredukció két lépésben játszódik le, tehát a potenciáltól függően a termék  $\text{H}_2\text{O}_2$  vagy  $\text{H}_2\text{O}$ . A termékarány függ az oldat összetételétől (sókoncentráció, pH) is.



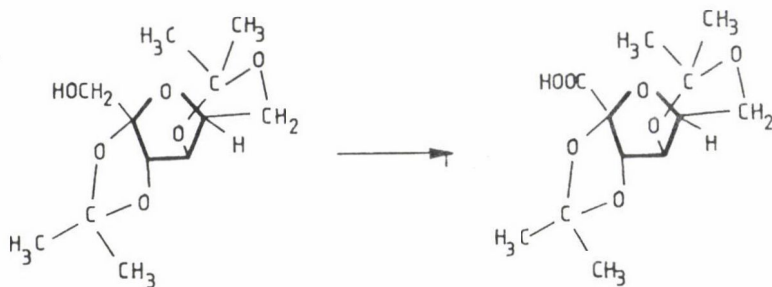
23. ábra. Elektrokatalitikus oxigénredukció Au/(polipirrol)/vas-ftalocianintetraszulfonsav (FeTSP) elektródon. Oldat:  $O_2$ -vel telített  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ . Az elektród percenkénti fordulatszáma: 5000. 1.  $0 \text{ mol dm}^{-3} K_2SO_4$ , 2.  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} K_2SO_4$ , 3. Fe TSPc nélkül /35/

Érdekes eset az, amikor a kémiai katalitikus és az elektrokémiai út elvileg teljesen azonos, de az utóbbi nemcsak elegánsabb, hanem gazdaságosabb is. Erre példa a diaceton-2-keto-L-gulonsav (DKGS) előállítás, amely vegyület a C-vitamin gyártásának köztterméke (24. ábra) /13, 37, 38, 59, 60/.

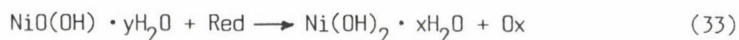
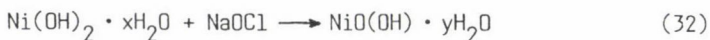
A diaceton-L-szorbóz katalitikus oxidációját, amelyet a 25. ábra mutat, kémiai úton lúgos közegben hipoklorittal valósítják meg nikkel-só mint katalizátor jelenlétében. A nikkel-só tulajdonképpen egy reakcióciklusban vesz részt, a lúgos közegben képződő zöld nikkel-hidroxid a hipoklorit hatására fekete nikkel-hidroxiddá oxidálódik, és ez reagál a diaceton-L-szorbózzal:



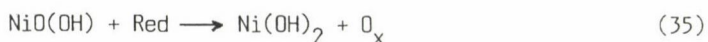
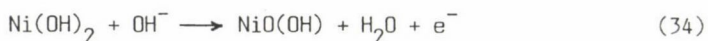
24. ábra. A C-vitamin előállításának sémája



25. ábra. A diaceton-L-szorbóz oxidációja



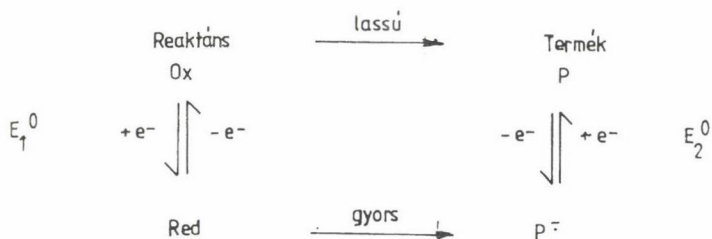
A  $\text{Ni(OH)}_2$ -réteg kialakítása a Ni-elektrod felületén lúgos közegben, és ennek elektrokémiai oxidációja  $\text{NiOOH}$ -vá azonban szintén könnyen megoldható:



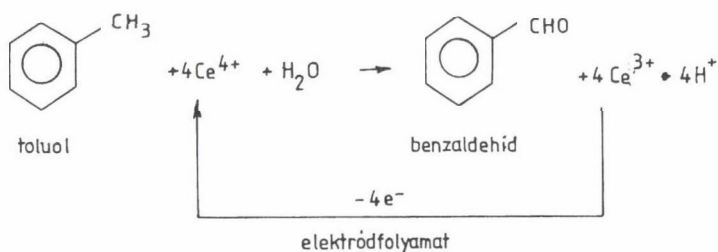
Ez adta az ötletet Horányinak és munkatársainak arra, hogy a diaceton-2-ketogulonsav elektrooxidációjának ipari megvalósítását kidolgozzák /59/, illetve a nikkel-hidroxid elektródot primér és szekunder alkoholok, valamint primér aminok szelektív oxidációjára felhasználják /3, 60/. A találmány hányatott sorsáról az érdeklődő a /62/ hivatkozásban olvashat.

Mindenesetre e módszerrel a Hoffman—LaRoche cég kb. évi 1000 t DKGS-t állít elő /63/, és hasonló kapacitással folyt a gyártás az egykori Szovjetunióban is 1984 óta /62/. E módszerrel szemben az a gyakorta hangoztatott ellenérv sem merülhet fel, hogy drága az elektromos energia felhasználása, hiszen a hipokloritot is elektrolízis útján nyerik, és az oxidálószer spontán bomlásából származó veszteség sem jelentkezik.

A kémiai reakciók katalízise úgy is megvalósítható elektródreakció segítségével, hogy amennyiben a közvetlen, a termékhez vezető elektrokémiai átalakulás lassú, először egy reakcióképes köztiterméket állítunk elő az alábbi séma szerint (26. ábra) /64/.

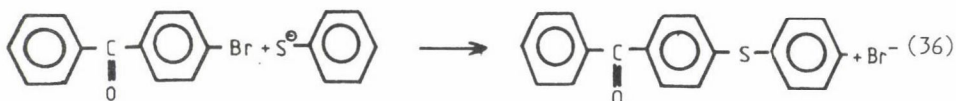


26. ábra. Kémiai reakciók katalízise az elektródreakció segítségével



27. ábra. Oxidálószer folyamatos előállítása, "közvetített" reakció

Például az alábbi reakció



a következőképp játszódik le:



ahol Ar és Nu megfelelően a 4-bróm-benzofenon és a tiofenolát.



Az utóbbi időkben az ipari gyakorlatban is nagy jelentőségre tettek szert azok az eljárások, amelyekben az oxidálószer folyamatosan elektrokémiai regeneráljuk /13, 65/. Ezt a módszert akkor célszerű alkalmazni, ha a kívánatos elektródreakció gátolt, a redoxirendszer segítségével az oldatban lejátszódó oxidáció viszont gyors (27. ábra).

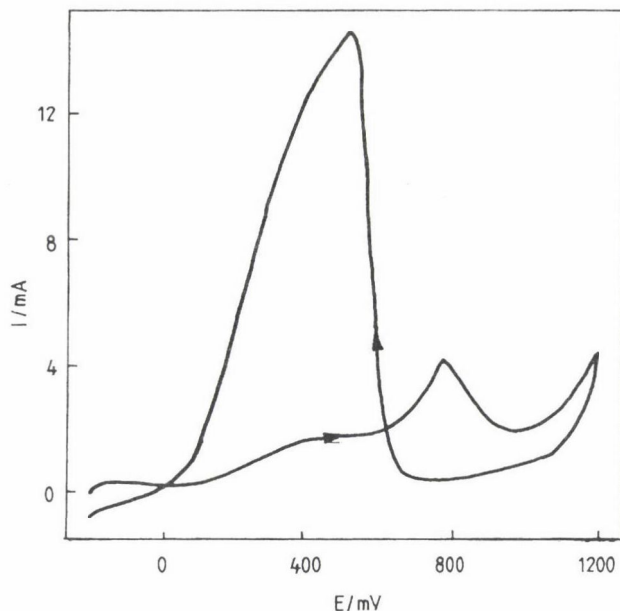
A  $Ce^{4+}$  tulajdonképpen tehát kvázikatalizátor. A módszer nagy előnye, hogy az oxidálószer nem használdik el, így az eljárás gazdaságos és környezetkímélő.

## 6. Káosz heterogén kémiai rendszerekben.

### Az elektrokémiai oszcillációk

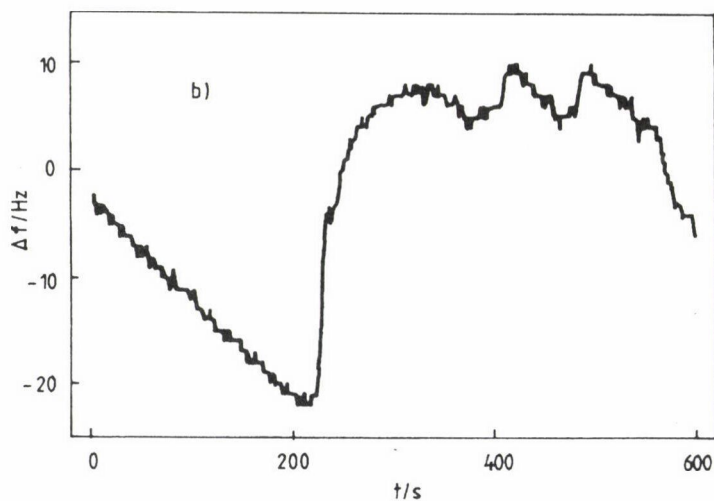
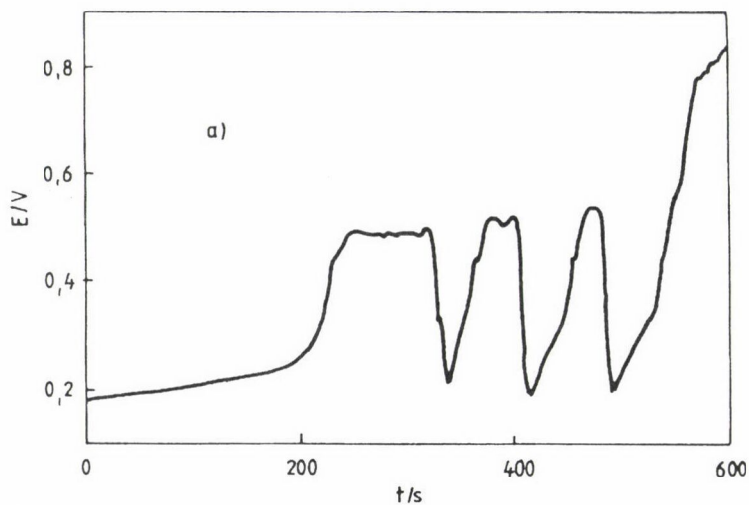
Az elektródok vagy katalizátorok felületén végbemenő adszorpciós, kemoszorpciós és oxidációs folyamatok együttes hatása oszcillációs viselkedést eredményezhet. Bár igen régóta /66/ ismert jelenségről van szó, az oszcilláció tanulmányozása még mindig a kutatók érdeklődésének homlokterében áll, és meg-megújuló kísérleteknek lehetünk tanúi, melyek e folyamatok okainak feltárását, a mechanizmus tisztázását célozzák /67/. Az egyre hatékonyabb módszerek alkalmazása mára már valóban közelebb vitt a jelenségek mélyebb megértéséhez /68–72/. Tárgyunk szempontjából két tekintetben is indokolt, hogy kitérjünk e kétségtelenül érdekes témakör tárgyalására. Egyrészt e folyamatok tanulmányozása során mindennél kifejezőbben feltárul a heterogén katalitikus folyamatok összetett volta, másrészt ragyogó illusztráció arra nézve is, hogy valóban bensőséges kapcsolat van az elektrokatalitikus és a heterogén katalitikus folyamatok között. Ugyanis az elektrokémiai rendszerekben fellépő komplex oszcillációk és a katalitikus gázreakciók során észlelt kaotikus viselkedés alapvetően ugyanazokra a részfolyamatokra, illetve ezek csatolódásaira vezethetők vissza. Ahogy egyszerű szerves vegyületek vagy a CO galvanosztatisztikus elektrooxidációja során fellépő potenciáloszcillációk, illetve potenciosztatisztikus oxidációjakor észlelhető áramoszcillációk a kemoszorbeált specieszek periodikus feldúsulásával, illetve oxidációjával hozhatók összefüggésbe /68–72/, úgy hasonlóan magyarázható a katotikus viselkedés megjelenése szén-monoxid Pt-katalizátoron oxigénnel való oxidációja vagy a CO és NO közötti Pt-felületen végbemenő reakció esetén /73/.

Példaként az alábbiakban a hangyasav savas közegben Pt-elektrodon való galvanosztatisztikus oxidációja során fellépő potenciáloszcillációkat tárgyaljuk. Az oszcillációs jelenség bemutatása előtt célszerű megvizsgálnunk a hangyasav ciklikus voltammetriás görbéjét (28. ábra). Az a furcsa eredmény



28. ábra. Hangyasav ciklikus voltammogramja platinaelektrodon. Hangyasav koncentrációja:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Alapelektrolit:  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ . Polarizációsebesség:  $50 \text{ mV s}^{-1}$

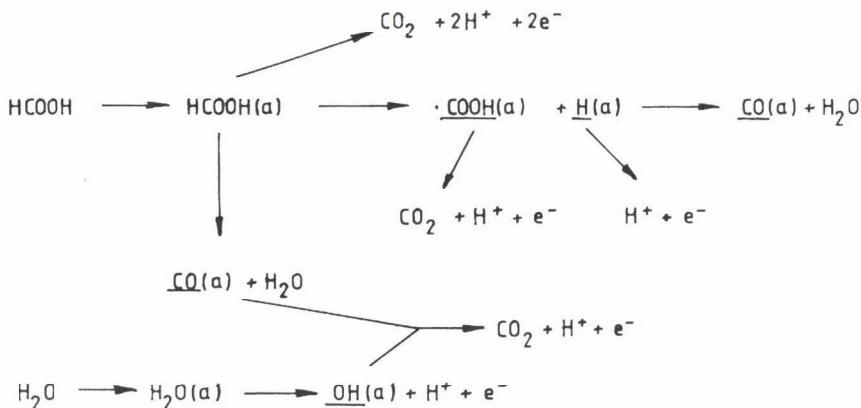
adódik, hogy a negatívabb potenciálok felől a pozitívabb potenciálok felé felvett görbén egy kis oxidációs áramcsúcs jelenik meg, az ellenkező irányban viszont nem a termék redukcióját észleljük, hanem egy sokkal nagyobb oxidációs csúcsot. Ennek ésszerű magyarázata az, hogy a hangyasav oxidatív kemisorpciója során a platinaelektrod felülete mérgeződik és a kevés szabad helyen a főreakció csak gátoltan mehet végbe. Nagy pozitív potenciáloknál a kemisorbeált részecskék oxidációja is lejátszódik — tulajdonképpen letisztítjuk a felületet, így a hangyasav oxidációjának sebessége jelentős mértékben megnő. Az, hogy ez valóban így van, és az oszcillációs jelenségek felléptét is ezekkel a folyamatokkal magyarázhatjuk, az alábbiakban mutatjuk be. Ha a feltételezésünk igaz, akkor a hangyasav galvanosztatisz oxidációja során a potenciál és a felületen lévő tömeg között kapcsolatot kell észlelnünk. A felületi tömeg változását elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (EQCM) technikával lehet [17, 74–76] követni. A 29. ábrán egy rövid ideig tartó oszcilláció során észlelt potenciál- és frekvenciaváltozást mutatunk be. Jól látható, hogy kezdetben a frekvencia fokozatosan csökken (a felületen lévő tömeg nő), míg a potenciál ezzel párhuzamosan egyre pozitívabbá válik. Ezen indukciós periódus után a potenciál hirtelen jelentősen megnő a



29. ábra. Potenciál (a) és frekvencia (b) változás a hangyasav galvanosztátikus oszcillációja során. Elektrod: platinázott platina. Oldat:  $0,6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}$ . Áram:  $0,5 \text{ mA}$

felületen lévő tömeg ezzel egyidejűleg lecsökken. A rendszer instabillá válik, és mind a potenciál, mind a felületi tömeg periodikusan változik. Ha a potenciál egy bizonyos határértéknél nagyobb értéket ér el, az oszcilláció megszűnik, és a felületen platina-oxid képződik.

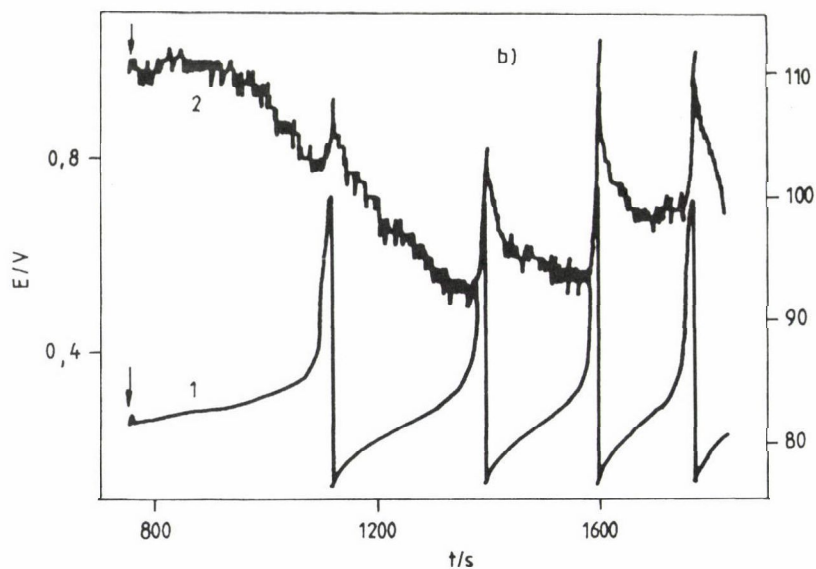
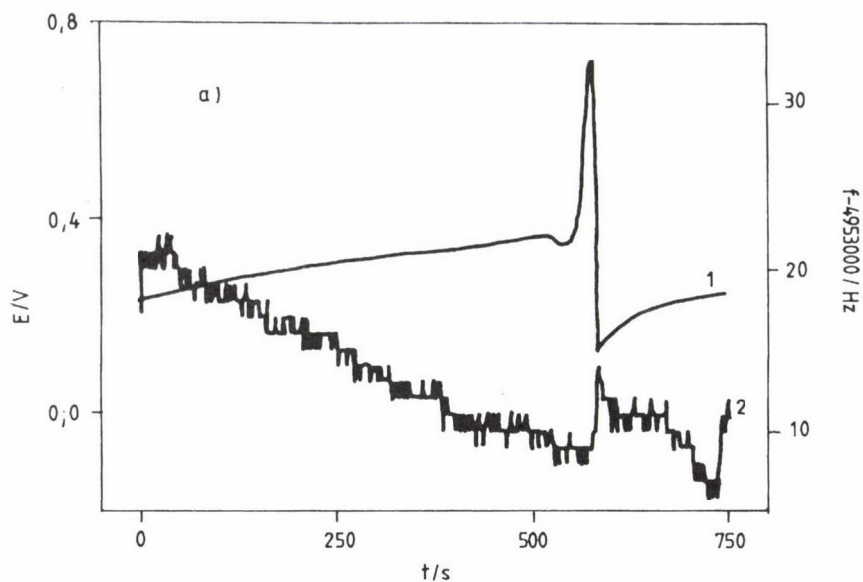
Mi is történt?



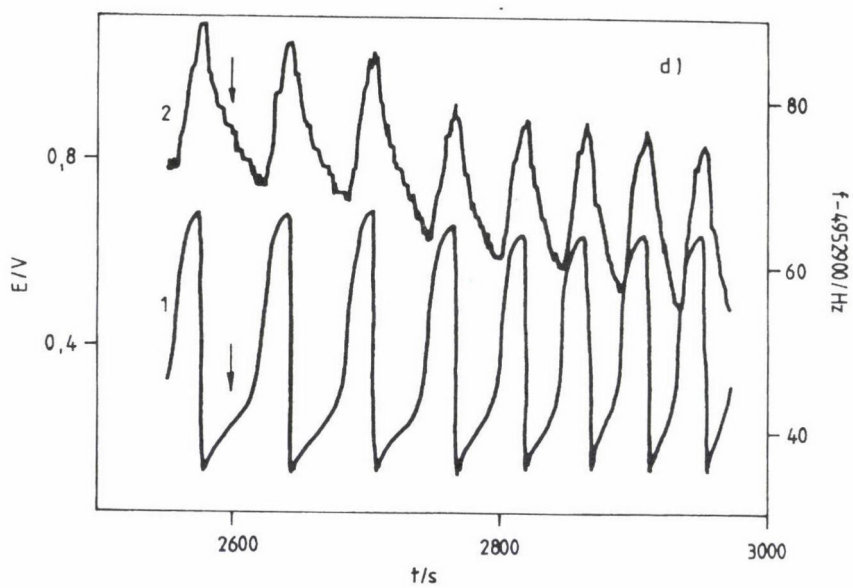
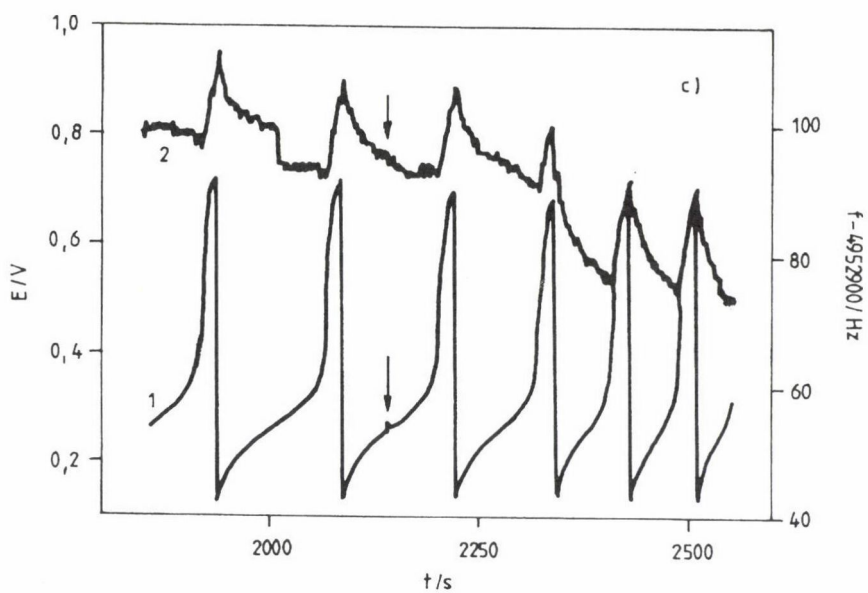
30. ábra. A hangyasav oxidációjának mechanizmusa Pt elektródon

A felület az anyagtranszport viszonyok és a kemisorpció sebessége által meghatározott módon szennyeződik, az aktív helyek egyre nagyobb részét mérgezik a kemisorbeált molekulatöredékek. Mivel galvanosztatikus körülmények között dolgozunk, tehát az állandó áramerősséget (reakciósebességet) külső kényszer útján fenntartjuk, a potenciál egyre pozitívabbá válik. Ha elérjük azt a potenciálértéket, ahol a kemisorbeált specieszek oxidációja is már jelentős sebességgel megy végbe, egyre több szabad helyet hozunk létre. Viszont ekkor az adott áram már kisebb potenciálokon is fenntartható, tehát a potenciál csökken. Kisebb potenciáloknál azonban csak a kemisorpció játszódhat le, a kemisorbeált részecskék oxidációja még nem, így periodikus potenciál- és tömegváltozás alakul ki. Ha felvázoljuk a hangyasav oxidációs mechanizmusának sémáját, azt is láthatjuk (30. ábra), hogy tulajdonképpen autokatalitikus folyamattal állunk szemben. Ugyanis a gyengén adszorbeált hangyasav molekulák egyrészt a szén-dioxidot eredményező főreakcióban, másrészt dehidrogéneződéssel vagy dehidratációval járó kemisorpciók reakcióban vesznek részt. A kemisorbeált specieszek különböző potenciálokon vagy közvetlenül elektrokémiaileg oxidálhatók, vagy a nagyobb pozitív potenciáloknál keletkező Pt-OH-val reagálnak. Az adszorbeált hidrogén gyakorlatilag azonnal oxidálódik. Az adszorbeált =CO eltűnése két szabad hely képződéssel jár, ha a Pt-OH-val reagál, akkor három szabad hely képződik, így autokatalízisről beszélhetünk.

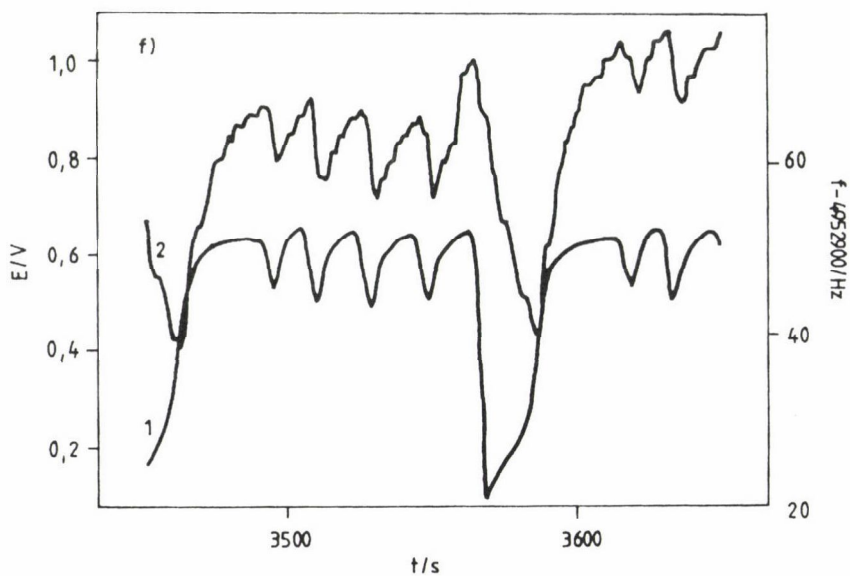
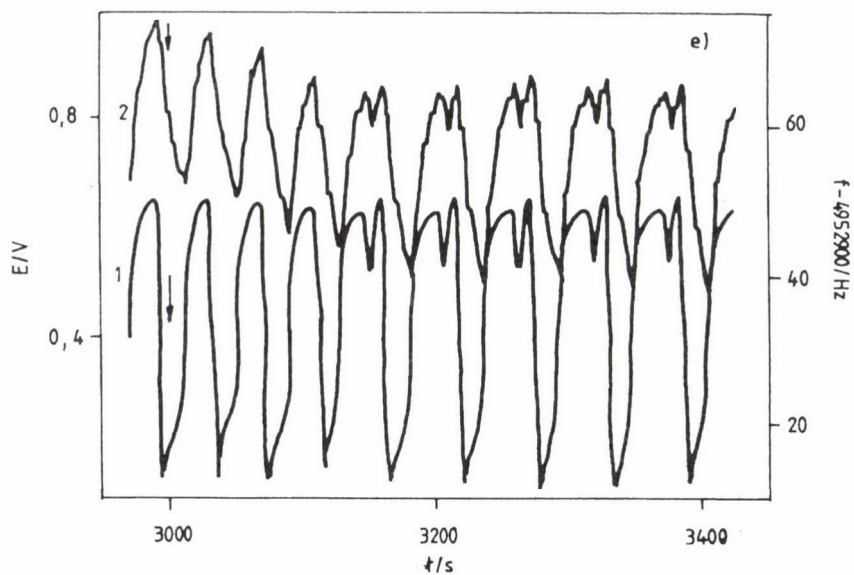




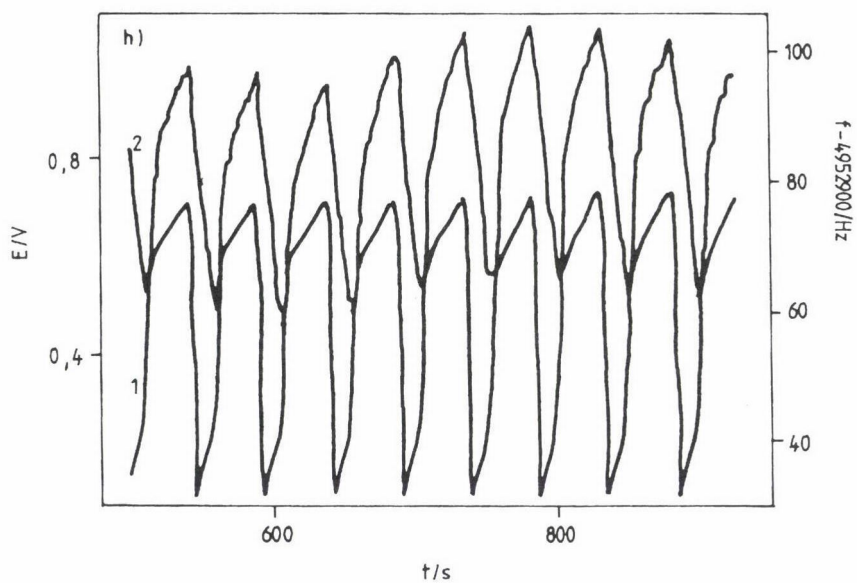
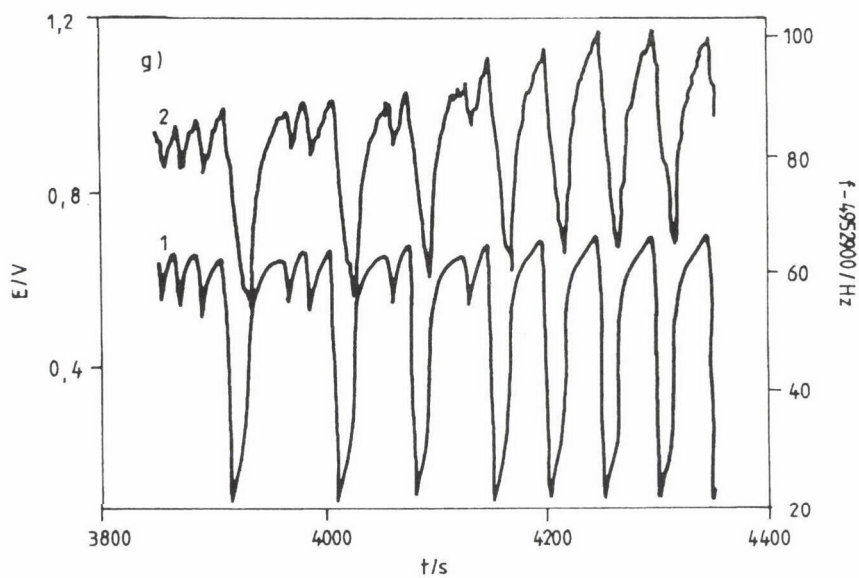
31. ábra. Potenciál (1) és frekvencia (2) változása a hangyasav galvanosztatiskus oszcillációja során  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok jelenlétében. Elektrod: platinázott platina. Oldat:  $0,6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}$ . Áram:  $0,5 \text{ mA}$ .  $\text{Cu}^{2+}$ -ion koncentrációja: a) 0; b)  $10^{-3}$ ; c)  $3 \times 10^{-3}$ ; d)  $5 \times 10^{-3}$ ; e), f), g) és h)  $7 \times 10^{-3}$ ; i)  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . A réz-szulfát tözrsoldat hozzáadása a nyíllal megjelölt időpon- tokban történt



31c—d. ábra

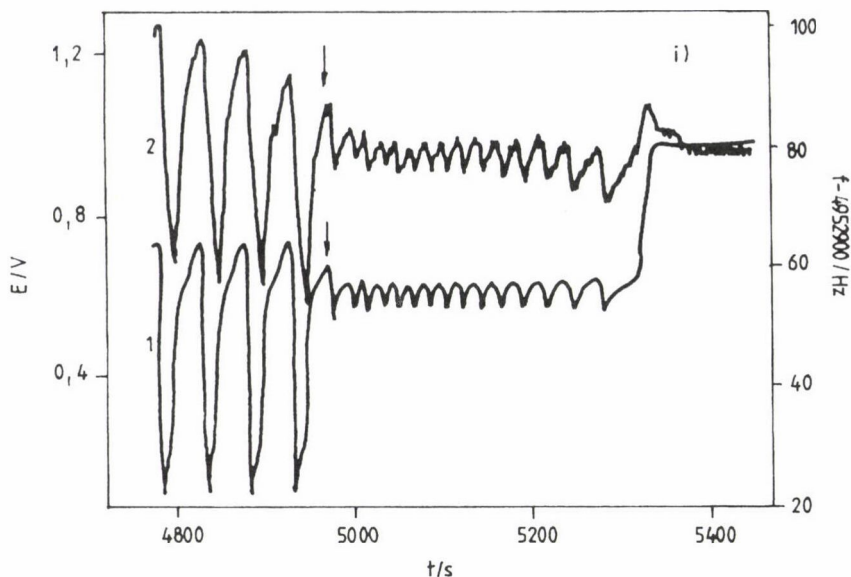


31e-f. ábra



31g-h. ábra





31i. ábra

Amennyiben  $\text{Cu}^{2+}$ -ionokat juttatunk az oldatba, további érdekes jelenségeket figyelhetünk meg, amint arról a 31. ábra tanúskodik. A 31a. ábrán a korábban bemutatott indukciós periódust észleljük, majd a nyíllal megjelölt időpontban a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionokat juttatva a rendszerbe (31b. ábra) azt tapasztaljuk, hogy a periódusidő csökken, de az oszcilláció jellege nem változik meg. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok oxidálják az adszorbeált hidrogént, tehát mintegy növelik az áramsűrűséget, amellyel a tapasztalatok szerint fordítottan arányos a periódusidő. (Beszélhetünk ez esetben is katalízisről, mert a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok gyorsítják a reakciót, miközben folyamatosan visszanyerjük őket.)

A  $\text{Cu}^{2+}$ -koncentráció további növelése során a periódusidő tovább csökken (31c. és d. ábra), majd kettős amplitúdójú oszcillációk lépnek fel (31e.—g. ábrák). A  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok további adagolásával a nagy amplitúdójú oszcillációk elhalnak, majd a potenciál növekedésével az oszcilláció véget ér. A felületi tömegváltozás mindvégig ugyanolyan periodicitást mutat, mint a potenciálváltozás, viszont amplitúdója jelentősen megnő. Ennek oka az, hogy a potenciál csökkenve eléri azt a tartományt, ahol a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok előleválása történik (vö. a 16. ábrával), így a  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok leválásával és az adszorbeált rézatomok oxidációjával is számolnunk kell.

## 7. Az elektród kiválasztásának főbb szempontjai

Fontosnak tartjuk röviden összegezni azokat a tulajdonságokat, amelyek az elektrokatalitikus célra használni kívánt elektródot kell hogy jellemezzék. Természetesen — miként a heterogén katalitikus reakciók esetében is — a katalizátor kiválasztása mellett egy hatékony, biztonságos és gazdaságos technológiához még rengeteg más követelménynek is teljesülnie kell a reaktor (cella) megfelelő kialakításától kezdve a rendszer más összetevőinek megválasztásáig, de mind tárgyunk, mind az ipari megvalósítás szempontjából a döntő a katalizátor (az elektród) helyes megválasztása. Mindenekelőtt az kell, hogy megfelelő elektrokatalitikus tulajdonságokkal rendelkezzen az elektród, tehát nagy reakciósebességet biztosítson (nagy legyen adott reakció csereárama), szelektivitást mutasson a kívánt átalakulás tekintetében, és lehetőleg kevésbé legyen érzékeny a mérgeződésre (vagy könnyen lehessen időnként újra aktiválni).

A fenti elsődleges szempont mellett fizikai és kémiai stabilitás (hosszú élettartam), jó elektromos vezetés, nagy felület, megfelelő megmunkálási lehetőség kell hogy jellemezze a rendszert. Továbbá környezetvédelmi és gazdasági szempontokra is tekintettel kell lenni. Sajnos e követelmények egyidejű érvényesítése gyakorta nagy nehézségekbe ütközik. Nyilvánvalóan a nemesfémek (pl. platina, iridium) felhasználását árak korlátozza, ezért került előtérbe például a vezető polimerekbe leválasztott kis mennyiségű platina vagy a volfram-karbid használata hidrogénaktiváló katalizátorként. A polimerfilm-elektrodoknál is az olcsón előállítható polianilin, polipirrol jöhet csak szóba. Ezeknél viszont egyelőre a fizikai stabilitás biztosítása jelent gondot. Az elektrokémiai technológiák általában környezetkímélő eljárások /77/, és az utóbbi időben nagy erőfeszítések történtek a mérgező fémek (higany, ólom, kadmium) helyettesítésére. Arra, hogy mit jelent egy megfelelő tulajdonságú elektród használata, a legjobb példa a klór-alkáli-iparban az ún. mérettartó  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  elektród kifejlesztése /78–80/. Ez az elektród egyrészt teljesíti azt a követelményt, hogy a klórfejlődés sebessége nagy, az oxigéné viszont elhanyagolható (ez utóbbira nézve  $i_0$  kicsi,  $\eta$  nagy). A mérettartó (DSA = dimensionally stable anode) nevet pedig onnan kapta, hogy elmentétben a grafitelektróddal, ez az elektród nem használódik el, nem nő az anód és a katód közti távolság, és így az ohmikus energiaveszteség is csekély. E rendszerek húsz év előtti bevezetése az elektrokémiai ipar talán egyik legnagyobb sikertörténete. Ugyanis a klórerőállítás költségei 25%-kal csökkentek, ami — ha figyelembe vesszük azt, hogy a világon évi 36 millió t

klórt termelnek /81/ — kétségtelenül jelentős megtakarítással jár. A témakör teljességre törekvő áttekintése nyilvánvalóan szétfeszítené egy előadás, illetve egy összefoglaló dolgozat kereteit. Mindazonáltal reményeim szerint talán sikerült a dolgozatban bizonyítanom a katalitikus és elektrokatalitikus folyamatok közötti lényegi kapcsolatot, rámutatnom az elektrokatalízisben rejlő lehetőségekre, illetve illusztrálnom e tudományterület múltját és jelenlegi főbb törekvéseit.

Biztató jelek vannak arra nézve, hogy az elektrokatalízis, az új elektrokémiai eljárások egyre inkább teret nyernek az oktatásban, a kutatásban és ennek alapján — ami a végső cél — a kémiai nagyiparban. Minden remény megvan arra, hogy az elektrokémia és ezen belül az elektrokatalízis továbbra is jelentős szerepet fog játszani a kémia legkülönbözőbb területein — az analitikától új anyagok előállításáig —, de például az energiatermelésben vagy a környezetvédelemben is. Az a fejlődés, ami az elmúlt évtizedekben végbe ment, alapot ad azon feltételezésünknek, hogy az e területen dolgozó kutatók megfelelő megoldásukat találják a XXI. század kihívásaira is.

#### Irodalom

1. Bockris, J. O'M., Srinivasan, S.: Full cells. McGraw-Hill, New York, 1969.
2. Erdey-Grúz I.: Elektrod-folyamatok kinetikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
3. Horányi Gy.: Elektrokatalízis. A kémia újabb eredményei, szerk. Csákvári B., 71. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
4. Bockris, J. O'M., Khan, S. U. M.: Surface electrochemistry. Plenum Press, New York, 1993.
5. Horányi, G.: Heterogeneous catalysis and electrocatalysis, 19, 285 (1994).
6. Mallát, T., Baiker, A.: Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions, 19, 247 (1994).
7. Mallát T.: Kétfémes katalizátorok előállítása konszekutív redukcióval és alkalmazásuk folyadékfázisú redoxi reakciókban. Doktori értekezés (1993).
8. Nagy F., Horányi Gy.: A vizesfázisú kontakt katalitikus hidrogénezés mechanizmusa. A kémia újabb eredményei, szerk. Csákvári B., 6. kötet, 74. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
9. Zak, J., Kuwana, T.: J. Electroanal. Chem., 150, 645 (1983).
10. Yeager, E.: Electrochim. Acta, 29, 1527 (1984).
11. Wendt, H.: Electrochim. Acta, 29, 1513 (1984).
12. Damaszkín, D. D. (ed.): Elektrod-nűje processzú v rasztovorah organicszeszkih szoezinyenyij. Izd. Moszkovszkovo unyiversziteta, 1985.
13. Jansson, R.: Chem. Eng. News, 62, 43 (1984).
14. Abruna, H. D.: Coord. Chem. Rev., 86, 135 (1988).
15. Hillman, A. R.: Reactions and applications of polymer modified electrodes. Electrochemical Science and Technology of Polymers (ed. Linford, R. G.), p. 103, Elsevier, London, 1988.
16. Andrieux, C. P., Saveant, J.-M.: Catalysis at redox polymer coated electrodes. Molecular design of electrode surfaces (ed. Murray, R. W.), p. 207, John Wiley, New York, 1992.
17. Inzelt Gy.: Polimerfilm-elektrodok. A kémia újabb eredménye, szerk. Csákvári B., 75. kötet, 47. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993.
18. Inzelt, G.: Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes. Electroanalytical Chemistry (ed. Bard, A. J.), Vol. 18., p. 89, Marcel Dekker, New York, 1993.
19. Razumas, V. J., Jasaitis, J. J., Kulys, J. J.: Bioelectrochem. Bioenerg., 12, 297 (1984).



20. Inzelt Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, 100, 20 (1994).
21. Thomas, J. M.: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 2865 (1991).
22. Kolbe, H.: Ann. Chem. Pharm., 69, 257 (1849).
23. Wurtz, A.: Ann. Chim. Phys., 44, 291 (1855).
24. Ebersson, L., Nyberg, K.: Carboxylic acids. Encyclopedia of Electrochemistry of Elements (eds Bard, A. J., Lund, H.), Vol. XII. Ch. 2., Marcel Dekker, New York, 1978.
25. Koboszev, N., Monblanova, Acta Physicochem. USSR, 1, 611 (1934).
26. Szabó Z. (szerk.): Kontakt katalízis. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
27. Stonehart, P., Ross, P. N.: Catal. Rev. Sci. Eng., 12, 1 (1975).
28. Gileadi, E. (ed.): Electrosorption. Plenum Press, New York, 1967.
29. Horányi, G.: Electrochim. Acta, 25, 43 (1980).
30. Horányi Gy.: Kém. Közlem., 69, 247 (1989).
31. Müller, R. H.: Ellipsometry. Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes (eds Varma, R., Selman, J. R.), p. 31., Wiley, New York, 1991.
32. Birke, R. L., Lu, T., Lombardi, J. R.: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes (eds Varma, R., Selman, J. R.), p. 31, Wiley, New York, 1991.
33. Stole, S. M., Popenoe, D. D., Porter, M. D.: Infrared spectroelectrochemistry. Electrochemical interfaces (ed. Abruna, H. D.), p. 341, VCH, New York, 1991.
34. Buttry, D. A.: Applications of quartz crystal microbalance to electrochemistry. Electroanalytical Chem. (ed. Bard, A. J.), Vol. 17., p. 2, M. Dekker, New York, 1992.
35. El Houch, Belcadi, S., Moisy, P., Crouigneau, P., Léger, J. M., Lamy, C.: J. Electroanal. Chem., 339, 1 (1992).
36. Strike, D. J., De Rooij, N. F., Koudelka-Hep, M., Ulmann, M., Augustynski, J.: J. Appl. Electrochem., 22, 922 (1992).
37. Wagenknecht, J. H.: J. Chem. Educ., 60, 271 (1983).
38. Genders, J. D., Pletcher, D. (eds): Electrosynthesis. The Electrosynthesis Co., New York, 1990.
39. Haber, F.: Z. Elektrochem., 22, 1 (1898).
40. Parker, V. D., Sundholm, G., Svanholm, H., Ronlan, A., Hammerich, I.: Hydroxy compounds. Encyclopedia of Electrochemistry of Elements (eds Bard, A. J., Lund, H.). Vol. XI. Ch. 2., Marcel Dekker, New York, 1978.
41. Ross, S. D., Finkelstein, M., Rudd, E. J.: Anodic oxidation. Organic Chem., Vol. 32. Academic Press, New York, 1975.
42. Baier, M. M., Lund, H.: Organic electrochemistry. Marcel Dekker, New York, 1983.
43. Horányi Gy., Inzelt Gy., Szetey, É.: Magyar Kémiai Folyóirat, 84, 61, 217 (1978).
44. Horányi Gy., Inzelt Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, 84, 355, 469 (1978).
45. Inzelt Gy., Horányi Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, 85, 49, 128 (1979).
46. Furuya, N., Motoo, S.: J. Electroanal. Chem., 98, 189, 203 (1979); 100, 771 (1979).
47. Motoo, S., Watanabe, M.: J. Electroanal. Chem., 111, 261 (1980).
48. Takamura, K., Sakamoto, M.: J. Electroanal. Chem., 113, 273 (1980).
49. Szabó, S.: Int. Rev. Phys. Chem., 10, 207 (1991).
50. Adzic, R., Tripkovic, A., Atanasoski, R.: J. Electroanal. Chem., 94, 231 (1978).
51. Mihajlova, A. A., Oszetrova, N. V., Vaszilijev, Ju. B.: Elektrohimiya, 15, 1432 (1979).
52. Katayama, A.: J. Phys. Chem., 84, 376 (1980).
53. Cenas, N. K., Pocius, A. K., Kulys, J. J.: Bioelectrochim. Bioenerg., 12, 583 (1984).
54. Inzelt Gy.: Kém. Közlem., 62, 163 (1984).
55. Ohsaka, T., Watanabe, T., Kitamura, F., Oyama, N., Tokuda, K.: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1072 (1991).
56. Haimenl, A., Merz, A.: J. Electroanal. Chem., 220, 55 (1987).
57. Inzelt Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, 94, 250 (1988).
58. Behret, H., Binder, H., Sandstede, G., Scherer, G. G.: J. Electroanal. Chem., 117, 29 (1981).
59. Ogura, K., Takagi, M.: J. Electroanal. Chem., 201, 359 (1986); 206, 209 (1986).
60. Nagy F., Telcs I., Vértess Gy., Horányi Gy.: Szolgálati Találmány, 153, 943 (1968).
61. Horányi, G., Vértess, G., Nagy, F.: Acta Chim. Hung., 67, 357 (1971).



62. Heller, A.: Photoelectrochemical storage and conversion of energy (eds Pleizesto, E., Schievelto, M.). Americal Chem. Soc., Washington D.C., 1990.
63. Horányi Gy.: Magyar Tudomány, 39, 1372 (1993).
64. Fröhlich, G. J., Kratavil, A. J., Zrike, E.: Magyar Szabadalom 157403 (1970). Tulajdonos: F. Hoffman—La Roche, A.G. Basel, Svájc.
65. Pinson, J., Saveant, J. M.: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 934 (1974).
66. Shono, T.: Electroorganic synthesis. Academic Press, London, 1991.
67. Fechner, G. Th.: Schweigg J. Chem. Phys., 53, 129 (1828).
68. Wojtowicz, I. J.: Oscillatory behaviour in electrochemical systems. Modern Aspects of Electrochemistry (eds Bockris, J. O'M., Conway, B. E.). Vol. 8, Chap. 2., Plenum Press, New York, 1972.
69. Horányi, G., Inzelt, Gy., Szetey, É.: J. Electroanal. Chem., 81, 395 (1978).
70. Horányi, G., Inzelt, G.: J. Electroanal. Chem., 87, 423 (1978).
71. Inzelt, G.: J. Electroanal. Chem., 348, 465 (1993).
72. Inzelt, G., Kertész, V.: Electrochim. Acta, 38, 2385 (1993).
73. Inzelt, G., Kertész, V., Láng, G.: J. Phys. Chem., 97, 6104 (1993).
74. Györgyi L.: Magyar Tudomány, 39, 462 (1993).
75. Inzelt Gy., Jedlovsky P., Martinusz K., Hudáky P.: Magyar Kémiai Folyóirat, 96, 263 (1990).
76. Bácskai J., Kertész V., Muzsnay Cs., Inzelt Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, 98, 310 (1992).
77. Inzelt Gy., Kertész V., Láng Gy., Szabó E.: Magyar Kémiai Folyóirat 99, 237 (1993).
78. Walsh, F., Mills, G.: Chem. Ind., 15, 576 (1993).
79. Beer, H. B.: Neth. Appl., 6, 302 (1966).
80. Trasatti, S., Buzzanca, G.: J. Electroanal. Chem., 29, 1 (1971).
81. Trasatti, S. (ed.): Electrodes of conductive metal oxides. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- Venkatesh, S., Tilak, B. V.: J. Chem. Educ., 60, 276 (1983).



HOL TART A TUDOMÁNY AZ ÁTMENETIFÉM-ORGANIKUS HOMOGÉN KATALÍZIS  
MECHANIZMUSÁNAK MEGISMERÉSÉBEN?\*

UNGVÁRY FERENC  
a kémiai tud. doktora

(Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszék, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.)

A vegyiparban alkalmazott átmenetifém-organikus katalizátorokon alapuló eljárások számának és kapacitásainak fokozatos növekedése a második világ-háború után olyan túlzottan optimista előrejelzéshez vezetett, miszerint a 90-es években a termékek mintegy felét ilyen úton fogják előállítani /1/. Ebben az előrejelzésben valószínűleg közrejátszott az a felismerés is, hogy ilyen katalizátorokkal környezetbarát, hulladékmentes és energiatakarékos eljárások valósíthatók meg.

Manapság számos sokmillió tonnás eljárás működik átmenetifém-organikus katalizátorokkal világszerte, amelyekkel olyan fontos anyagokat állítanak elő, mint például az ecetsav és a polietilén. Emellett azonban egyre fokozódó jelentőségű az a felismerés is, hogy léteznek már olyan átmenetifém-organikus komplexek, amelyek bizonyos reakciókban az enzimek hatását megközelítő szelektivitással és aktivitással rendelkeznek, és rendkívül nagy értékű biológiai hatások vegyületek katalitikus előállítására alkalmasak.

A sokmillió tonnás ipari eljárásokban és a jóval kisebb méretekben megvalósított finomkémiai előállításokban alkalmazott katalizátorok egy-egy molekulája folyadékfázisban elméletileg végtelen számú szubsztrátummolekula átalakítását végezheti. Mik ezek a katalizátorok és hogyan működnek?

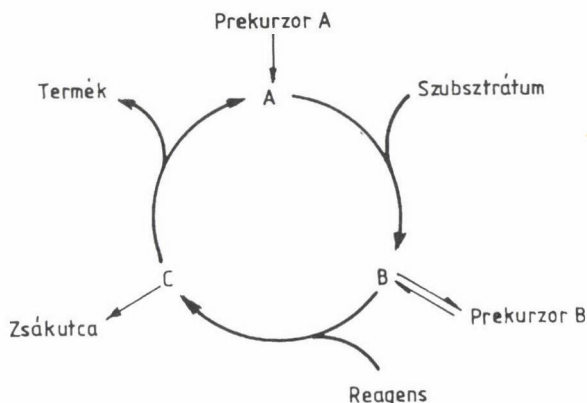
Nem vállalkozhatom az egész, az elmúlt másfél-két évtizedben óriásivá terebélyesedett terület átfogó elemzésére. Előadásomat arra a részterületre korlátozom, amelyen kísérleti tapasztalattal rendelkezem, és amely területnek a nemzetközi irodalmát bővett értelemben is ismerem. Két példán — egy főleg saját kutatáson alapuló, valamint egy mások eredményeire épülő pél-

---

\*A közlemény a Magyar Tudományos Akadémia 1994. évi közgyűlésén (május 3-án) elhangzott előadás alapján készült.

dán — keresztül bemutatom, hogy milyen részletekig jutott el a tudomány e folyamatok mechanizmusának megismerésében.

Bevezetésként először egy egyszerűsített általános séma azt mutatja, hogy miként működik általában az átmenetifém-organikus katalízis. E katalízisnél kémiai reakciók ciklikusan ismétlődő láncolatáról van szó, amelynek során a szubsztrátum átalakul termékké.



1. ábra

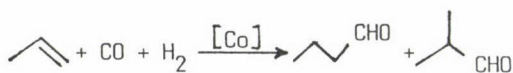
Az átalakulás több lépésben zajlik és különféle — a sémában **A**, **B** és **C**-vel jelölt — komplexek koordinációs övezeteiben valósul meg. Ezek a komplexek a katalitikus ciklus intermedierei. Az átmenetifém-vegyületekkel végzett homogén katalízisnél nem beszélhetünk egy kitüntetett katalizátorról, mivel a katalitikus ciklusban több mint egy komplex vesz részt. Az esetek többségében az a helyzet, hogy a katalitikus ciklusban ténylegesen működő **A**, **B** és **C** komplexeket nem vagy csak egy részüket ismerjük, mivel azok csak rendkívül kis koncentrációban vannak jelen. A szokásos vizsgáló módszerekkel a jelentős koncentrációban jelen lévő, de a cikluson kívül elhelyezkedő vegyületeket tudjuk felismerni: a szubsztrátumot, a reagenst és a terméket, valamint a szubsztrátumhoz képest kisebb koncentrációban jelen lévő egyik vagy másik fémorganikus komplexet. Ez utóbbiak esetében prekurzorokról beszélünk, ha a katalitikus reakció körülményei között irreverzibilis vagy reverzibilis úton katalitikusan aktív komplexszé alakulnak. Ha egy aktív intermediert valamilyen reakció elfogyaszt, akkor az a katalízis szempontjából zsákcúttá jelent.



Honnan nyerhetünk információt a bűvös körben végbemenő, a katalízis tekintetében legérdekesebb változásokról, ha a szokásos vizsgáló módszerek lehetőségei korlátozottak az intermedierek rendkívül kis koncentrációja miatt?

A válasz röviden: a megfigyelhető események kinetikai elemzéséből. Először is: megfigyelhető a kiindulási szubsztrátum és a képződő termék koncentráció változása, vagyis a bruttó folyamat kinetikája. Másodsor pedig: megfigyelhető a feltételezett részlépések kinetikája, ha erre alkalmas modellegeket találunk.

Az olefinek kobalt-katalizált hidroformilezése a legrégebb óta és a legtöbbet vizsgált homogénkatalitikus reakció. E reakcióval egyedül propénből jelenleg évente mintegy 3 millió tonna butiraldehidet állítanak elő /2/.



2. ábra

Nos, mit tudunk erről a reakcióról? Az aldehidképződés kinetikai vizsgálatát már az 50-es években elkezdtek. **Natta** és munkatársainak eredményei alapján tudjuk, hogy az aldehidképződés sebessége egyenesen arányos az olefin és a kobalt koncentrációjával és a dihidrogén parciális nyomásával, valamint fordítva arányos a szén-monoxid parciális nyomásával /3/.

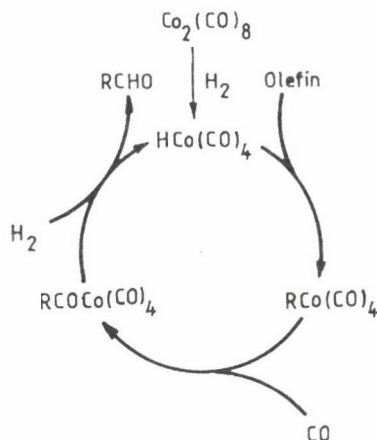
$$\frac{d[\text{aldehid}]}{dt} = k_{\text{atsz.}} [\text{olefin}][\text{Co}] \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

3. ábra

Ezt az eredményt azóta egyik vagy másik tényező tekintetében mások is megerősítették /4/.

Preparatív kísérletekkel a 60-as évek elején alátámasztották azt a feltevést, hogy az aldehidek valószínűleg hidrido-, alkil- és acil-kobalt-karbonilok láncolatán keresztül képződnek /5/.

A ciklusban szereplő kobalt-karbonil-hidrid az oktakarbonil-dikobalt prekursorból keletkezik dihidrogén hatására. A ciklus első lépésében a kobalt-hidrogén kötés addicionálódik az olefinre és alkil-kobalt vegyület jön



4. ábra

létre, amely szén-monoxiddal acil-kobalt-vegyületté alakul. Ennek dihidrogénes redukciója eredményezi az aldehidet és zárja a ciklust.

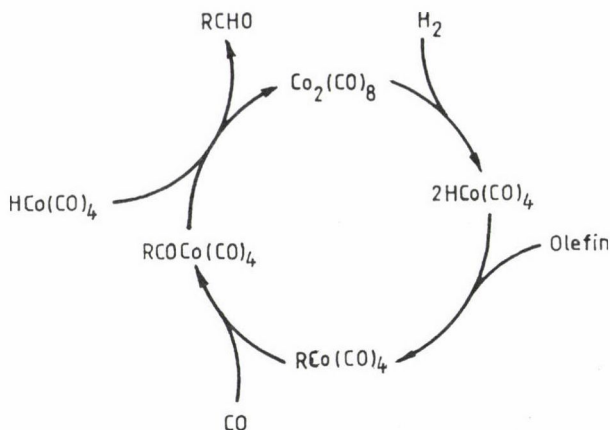
Az acil-kobalt vegyület redukcióját azonban egy másik molekula kobalt-karbonil-hidrid is elvégezheti, és akkor az oktakarbonil-dikobalt is részt vesz a ciklusban.

A működésben lévő reakcióelegy infravörös spektroszkópiai vizsgálata azt mutatta, hogy 80 °C-on és 95 bar szintézisgáz-nyomáson 1-oktén esetében a kobalt 70%-a oktakarbonil-dikobalt, 10%-a hidrido-tetrakarbonil-kobalt és 20%-a a nonanoil-tetrakarbonil-kobalt alakjában van jelen /6/.

Első pillantásra úgy fest, hogy akár az egyik, akár a másik séma magyarázatot ad a katalitikus aldehidképződés mikéntjére. A kísérleti tények azonban bonyolultabb helyzetről árulkodnak.

A kobalt-katalizált olefin hidroformilezés sajátossága az, hogy az aldehidképződés sebessége fordítottan arányos a szén-monoxid parciális nyomással /3/. A szén-monoxid fékező hatását azzal magyarázták, hogy az aldehidképződés valójában nem egyik vagy másik sémában szereplő 18-elektronos komplexekkel, hanem a belőlük 1 mól szén-monoxid kilépésével képződő nagy reakcióképességű, de csak kimutathatatlan kis egyensúlyi koncentrációban jelen lévő 16 elektronos komplexekkel történik.

A hőre és oxidációra rendkívül érzékeny komplexek kezelésére alkalmas technika birtokában vállalkoztunk arra, hogy a sémákban szereplő kobaltkomplexeket nagy tisztaságban előállítsuk és a feltételezett ciklus egyes lépéseit külön-külön kinetikai módszerekkel tüzetesen megvizsgáljuk.



5. ábra

A részlépések mechanizmusvizsgálatán keresztül reméltük, hogy eljutunk a tényleges katalitikus ciklus, a bűvös belső kör mechanizmusához.

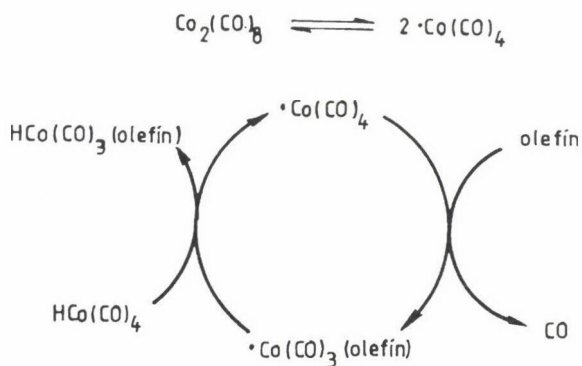
Az első reakció, amit részletesen megvizsgáltunk, az oktakarbonil-dikobalt és dihidrogén dihidro-tetrakarbonil-kobaltot eredményező egyensúlyra vezető reakciója volt. A kinetikai vizsgálatokból kiderült, hogy ez a reakció nem játszhat lényeges szerepet a katalitikus ciklusban, mivel több nagyságrenddel lassabb a katalitikus aldehydképződésnél /7/.

Közvetve ugyan ehhez a következtetéshez vezetett az acil-kobalt vegyületek aldehydekekhez vezető redukcióinak vizsgálata is. Bár a kétféle redukció, a kobalt-karbonil-hidrides és a dihidrogénes már szobahőmérsékleten és légköri nyomáson egyaránt megvalósulhat, a kísérletileg megállapított reakciósebességek összehasonlítása azt mutatta, hogy a katalitikus hidroformilezés körülményei között, magasabb hőmérsékleten és nagy nyomáson a dihidrogénes redukció két nagyságrenddel gyorsabb a másikhöz képest. Vagyis a katalitikus hidroformilezés körülményei között az acil-kobalt-karbonilok redukcióját mintegy 99%-ban a dihidrogén végzi /8/. Ez az eredmény megerősítette azt, hogy az oktakarbonil-dikobalt dihidrogénes reakciója nem tartozik a katalitikus ciklushoz.

Vizsgálataink ezután az olefinek és a hidrido-tetrakarbonil-kobalt reakciójára irányultak. Az összes képződő termékre kiterjedő kinetikai vizsgálat kiderítette, hogy az oktakarbonil-dikobaltnak meghatározó szerepe van a legtöbb olefin aktiválásában. Mégpedig olyan módon, hogy katalizálja a hidrido-tetrakarbonil-kobaltban egy CO olefinnel való szubsztitúcióját. Közöséges

olefinek, mint például az ipari jelentőségű terminális olefinek és az  $\alpha, \beta$ -telítetlen karbonsav észterek hidrido-tetrakarbonil-kobalttal csak oktakarbonil-dikobalt jelenlétében reagálnak /9/!

A kinetikai vizsgálat feltárta, hogy a reakció sebessége egyenesen arányos az oktakarbonil-dikobalt koncentráció négyzetgyökével, egyenesen arányos a kobalt-karbonil-hidrid és az olefin koncentrációjával, és fordítottan arányos a szén-monoxid koncentrációjával. Az oktakarbonil-dikobalttra vonatkozó részrendet egy gyors egyensúlyra vezető reakcióban képződő 17 elektronos tetrakarbonil-kobalt-gyök szerepével értelmezzük.



6. ábra

A 17 elektronos tetrakarbonil-kobalt-gyökben egy szén-monoxid ligandum nagyságrendekkel gyorsabban szubsztituálható, mint egy 18 elektronos komplexben. A hidrido-tetrakarbonil-kobalt CO szubsztitúciója ezért a kisebb aktiválási energiát igénylő úton a 17 elektronos tetrakarbonil-kobalt-gyök közvetítésével megy végbe. Először egy gyors egyensúlyra vezető reakcióban egy olefinnel szubsztituált kobalt-karbonil-gyök képződik, amely aztán a sebességmeghatározó lépésben hidrogénatom-átvétellel /10/ eredményezi az olefinnel szubsztituált kobalt-karbonil-hidridet.



7. ábra



Az olefin ligandum 1,2-beékelődése a kobalt-hidrogén kötésbe alkil-kobalt kötést eredményez. Az így képződő 16 elektronos alkil-trikarbonil-kobalt ezután igen gyorsan telítődik szén-monoxiddal. A következő lépés a fel-tételezett hidroformilezési ciklusban az alkil-tetrakarbonil-kobalt szén-mo-noxiddal acil-tetrakarbonil-kobaltot eredményező reakciója. Ez az átalakulás egyensúlyra vezet, és az egyensúly helyzete az R-csoport minőségétől függ.

$$\text{RCOCo(CO)}_4 \xrightleftharpoons{\text{K}} \text{RCo(CO)}_4 + \text{CO}$$

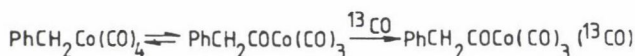
R	$\text{K}^{25^\circ\text{C}}$ (mól/dm <sup>3</sup> )	Ref.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$(3 \pm 1) 10^{-6}$	[11,12]
$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	$10^{-5}$	[12]
$\text{CH}_3-$	$(1,2 \pm 0,1) 10^{-4}$	[12,13]
$\text{PhCH}_2-$	$10^{-2}$	[14]
$\text{ClCH}_2-$	$10^{-1}$	[15]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OOC} \\ \diagup \\ \text{CH} - \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{OOCCH}_2 \end{array}$	14	[16]

8. ábra

Egyszerű szubsztituálatlan alkilcsoport esetében az egyensúly messzeme-nően az acil-tetrakarbonil-kobalt oldalon van. Például a metilcsoport eseté-ben a háromféle, egymástól független módszerrel megállapított egyensúlyi ál-landója 25 °C-on kerekén  $10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup>. Telített szénhidrogének oldatában 1 bar CO parciális nyomáson a szén-monoxid koncentrációja mintegy  $10^{-2}$  mól/dm<sup>3</sup>. E számok egybevetése azt mutatja, hogy az egyensúlyi elegy ilyen körülmények között 99%-ban acetil-tetrakarbonil-kobaltból és csak 1% metil-tetrakarbonil-kobaltból áll. Elektronszívó szubsztituensek jelenlétében azonban az alkil-acil egyensúly az alkil-tetrakarbonil-kobalt oldalra toló-

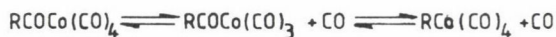
dik el. Az  $\alpha, \beta$ -telítetlen karbonsavészterek és kobalt-karbonil-hidrid okta-karbonil-dikobalttal katalizált reakciójában olyan reakcióelegy képződik, amely 1 bar CO parciális nyomáson gyakorlatilag csak az alkil-komplexet tartalmazza. Az alkil-komplex ilyen oldatokból trifenil-foszfinnal stabilizált formában /9c/ vagy akár a tetrakarbonil formában is izolálható /9e/. A fűmásv-dimetilészterből nyert alkilkomplex röntgen-szerkezetét is sikerült tisztázni /17/.

A  $\beta$ -hidrogént tartalmazó alkil-tetrakarbonil-kobaltok bomlékonyak és megfordítható módon  $\beta$ -hidrogén eliminációval az előzőekben vázolt tetrakarbonil-kobalt-gyök részvételű mechanizmus szerint visszaalakulnak a megfelelő olefinné és kobalt-karbonil-hidriddé /18/.



9. ábra

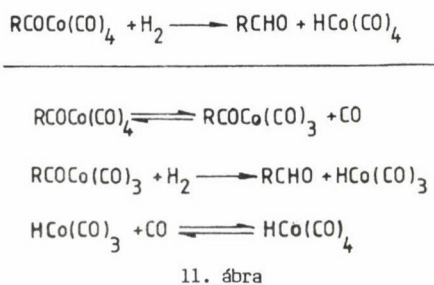
Az alkil-acil-átalakulás mechanizmusa ismert. R = Me,  $\text{PhCH}_2$  és EtO-csoport esetében tizenhármas szénizotóppal jelzett szén-monoxiddal végzett kísérletekkel egyértelműen bizonyították, hogy először egy eleve a kobalthoz koordinálódott szén-monoxid ligandum 1,1-típusú beékelődése következik be az alkil-kobalt kötésbe, majd az így kialakult 16 elektronos acil-trikarbonil-kobalthoz gyors reakcióban koordinálódik egy negyedik szén-monoxid ligandum a gáztérből /14/. Főlegesen alkalmazott jelzett szén-monoxid jelenlétében vagy eleve acil-tetrakarbonil-kobaltból kiindulva nemcsak a terminális szén-monoxid ligandumok cserélődnek le rendre jelzettre, hanem ehhez képest lassabban az acil karboniljában is megjelenik a jelzett szénatom /19/. A terminális CO-k cseréjének sebessége független a szén-monoxid koncentrációjától, míg az acil-karbonil cseréje fordítottan arányos a szén-monoxid koncentrációjától /20/, összhangban az átalakulás mechanizmusáról alkotott elképzelésekkel.



10. ábra

Az acil-alkil egyensúlynak tehát van egy rövid életű közbenső állomása, akármelyik oldalról is indulunk, és ez egy 16 elektronos acil-trikarbonil-kobalt komplex, amely rendkívül kis koncentrációban lehet jelen, mert jelenlétét a vizsgált reakcióelegyekben eddig még nem sikerült kimutatni. De szilárd argon mátrixban acetil-tetrakarbonil-kobalt fotolízisével a közelmúltban sikerrel igazolták ilyen típusú vegyület képződését, amely további besugárzás hatására metil-tetrakarbonil-kobalttá rendeződik át /21/.

Az acil-trikarbonil-kobalt intermedier képződésére következtetni lehet az acil-tetrakarbonil-kobaltok különféle reakcióinak kinetikájából is. Ezek közös sajátossága az, hogy a reakció sebessége fordítottan arányos a szén-monoxid koncentrációjával, ami az acil-trikarbonil-kobalthoz vezető egyensúlyra vezethető vissza.



Ez a helyzet például a hidroformilezés termékképző lépésének modellezését szolgáló reakciónál is, ahol acil-tetrakarbonil-kobalt komplexekből kiindulva dihidrogénnel aldehidet és kobalt-karbonil-hidridet kapunk. Az aldehid az acil-trikarbonil-kobalt hidrogenolíziséből származik a hidrido-trikarbonil-kobalt kíséretében /8/.

A kobalt-karbonil-hidrid eddig vizsgált reakcióinak sebessége is fordítottan arányos a szén-monoxid koncentrációjával, amely azonban csak olyan CO-kilépéssel járó előegyensúlyokra vezethető vissza, amelyekben a kobalt-karbonil-hidrid nem résztvevő /19/. A sűrűségfüggvényeken alapuló számítások szerint /22/ ennek legvalószínűbb oka az, hogy a hidrido-tetrakarbonil-kobaltból egy CO kilépése termikus reakcióban nagyon kedvezőtlen.

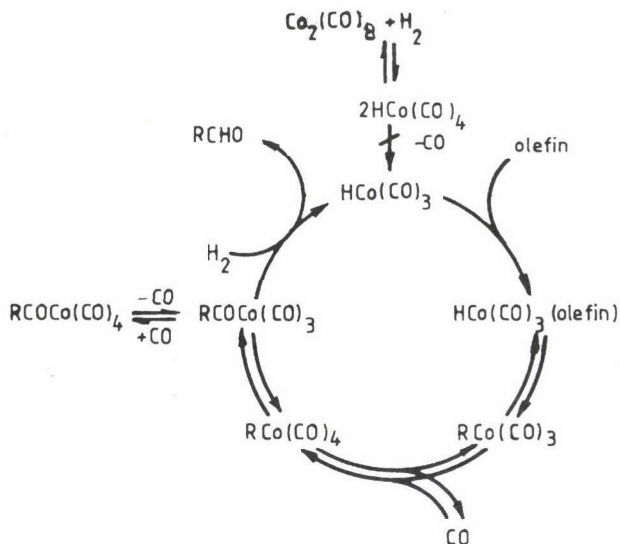
A hidrido-trikarbonil-kobalt képződése az acil-kobalt-karbonil-hidrogenolízisével sokkal kevesebb energiát igényel. Ha a reakcióelegyen olefin is van, akkor a 16 elektronos hidrid és az olefin reakciójából a hidrido-trikarbonil-olefin-kobalt közvetlenül is képződhet, és nem szükséges a ciklusnak CO-felvétellel a hidrido-tetrakarbonil-kobalton keresztül záródnia.



12. ábra

Ennek megfelelően acil-tetrakarbonil-kobalt prekuzorral a katalitikus hidroformilezés már szobahőfokon és kis nyomáson is megvalósítható, amely enyhe körülmények között a hidrido-tetrakarbonil-kobalt vagy az oktakarbonil-dikobalt prekuzorokkal a katalízis még nem játszódik le /23/.

Összegezve a nagyító alá vett reakciókat:



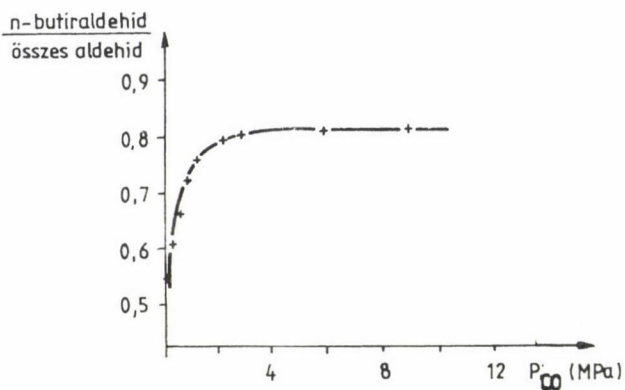
13. ábra

az derül ki, hogy a katalitikus hidroformilezés körülményei között megfigyelhető oktakarbonil-dikobalt, hidrido-tetrakarbonil-kobalt és acil-tetrakarbonil-kobalt nem intermedierek a ciklusnak, hanem oldalágak és csupán "kobalttárolóként" szolgálnak.



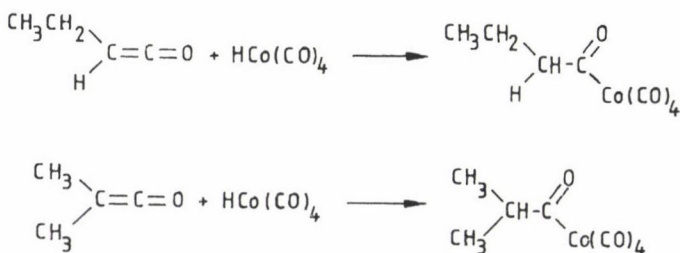
A katalitikus hidroformilezéssel kapcsolatban még választ kell adni arra a kérdésre, hogy a ciklusban hol és milyen mechanizmus szerint képződnek az izomerek. Technológiai szempontból ugyanis fontos kérdés a hidroformilezés során keletkező aldehidek izomerösszetétele. Különösen jelentős ez a propén hidroformilezésénél, ahol a normál butiraldehid sokkal értékesebb termék az izobutiraldehidnél.

Már az ötvenes években ismert volt, hogy az egyenes láncú és az elágazó láncú aldehidek aránya 1,6 és 4,4-es értékek között változtatható a szén-monoxid parciális nyomással /24/:



14. ábra

Mind ez ideig tisztázatlan maradt, hogy a szén-monoxid parciális nyomás mely reakciókon keresztül fejti ki e hatást. Kísérleteink alapján erre magyarázatot adhatunk. Vizsgálatainkhoz független úton előállított és tisztán izolált n-butiril- és izobutiril-tetrakarbonil-kobaltot használtunk /25/.



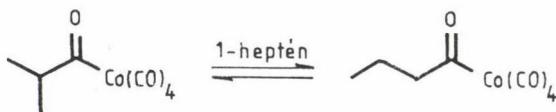
15. ábra

Emlékeztetek arra, hogy ilyen acil-tetrakarbonil-kobaltok jelenléte megfigyelhető a katalitikus hidroformilezés körülményei között, de mint azt az előzőekben említettem, mégsem elemei a katalitikus ciklusnak, azok csak "kobalttároló" szerepet játszanak a hidroformilezésben.

Arra voltunk kíváncsiak, hogy milyen stabilisak ezek a vegyületek olyan hőmérsékleten, ahol a katalitikus hidroformilezés végbemegy.

Telített szénhidrogénes oldataik szén-monoxid jelenlétében meglepő termikus stabilitásúaknak bizonyultak. Például századmólos oldataik 85 °C-ig az infravörös spektrumok tanúsága szerint órákon keresztül változatlanok maradnak.

Dramai változás következik be azonban, akár már szobahőfokon is, ha egyik vagy másik acil-komplex oldatához egy olefint, például etilént, propilént vagy 1-heptént adunk. Az olefin hatására a hőmérséklettől és a szén-monoxid koncentrációjától függő sebességgel egyensúlyra vezető izomerizáció következik be /11/.



$$-\frac{d[\text{izo}]}{dt} = k_{\text{izo} \rightarrow \text{n}} [\text{izo}] [\text{1-heptén}] [\text{CO}]^{-2}$$

$$-\frac{d[\text{n}]}{dt} = k_{\text{n} \rightarrow \text{izo}} [\text{n}] [\text{1-heptén}] [\text{CO}]^{-2}$$

T (°C)	K = [n]/[izo]
25	1,32 ± 0,03
45	1,38 ± 0,02
65	1,44 ± 0,03
85	1,50 ± 0,02

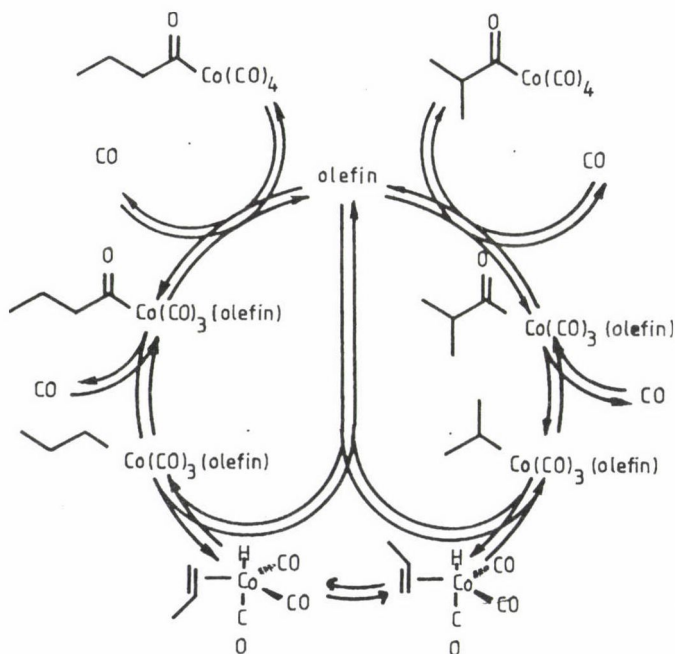
T (°C)	10 <sup>10</sup> k <sub>izo → n</sub> (mól/dm <sup>3</sup> s)
25	8,06 ± 0,15
35	78,5 ± 1,7
45	649 ± 20
E <sub>a</sub> = 41,3 ± 0,4 kcal/mól	

$$\Delta H = 0,47 \pm 0,2 \text{ kcal/mól}$$

$$\Delta S = 2,13 \pm 0,6 \text{ eu}$$

16. ábra

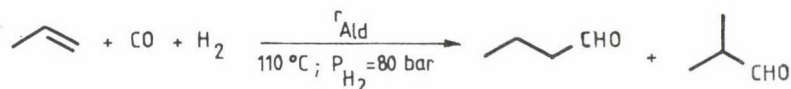
Kiderült, hogy a hozzáadott olefin csak katalitikus szerepet játszik az izomerizációban, mivel például etilén vagy 1-heptén nem szorít ki propilént a komplexekből. Részletesen megvizsgáltuk a reakció kinetikáját és egyensúlyi helyzetét mindkét oldalról 1-heptén jelenlétében. Azt tapasztaltuk, hogy az  $\text{izo} \rightarrow \text{n}$  és az  $\text{n} \rightarrow \text{izo}$  irányban egyformán a reakció elsőrendű az acilkomplexre és az olefinre, és negatív másodrendű a szén-monoxidra nézve. A sebességi állandók hányadosából és az egyensúlyi összetételből egyaránt számítható egyensúlyi állandók jól egyeznek, és az egynél nagyobb számértékek azt mutatják, hogy a normál-izomer a termodinamikailag stabilisabb a vizsgált hőmérséklet-tartományban. Feltűnő az izomerizáció meredek hőfokfüggése:  $10^\circ\text{C}$ -onként megtízszereződik a reakció sebessége.



17. ábra

A kinetikai tapasztalatra támaszkodva már javasolhattunk egy mechanizmust, amelynek lényeges új eleme az, hogy koordinatíve telítetlen 16-elektronos acil- és alkil-trikarbonil-kobalt komplexek helyett a megfelelő 18 elektronos olefinkomplexek átalakulásain keresztül írja le az izomerizációs reakciót.

Kísérleteinkkel megállapítottuk az izomerizáció kinetikai és termodinamikai jellemzőit, amely adatok összehasonlíthatók az irodalomból ismert propén-hidroformilezés sebességével és termékének izomerösszetételével.



$P_{\text{CO}}$ (bar)	$\frac{[\text{n-PrCHO}]}{[\text{iso-PrCHO}]}$	$10^4 \cdot r_{\text{Ald}}$ ( $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$10^4 \cdot r_{\text{n} \rightarrow \text{iso}}$ ( $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\frac{[\text{n-PrC(O)Co(CO)}_4]}{[\text{iso-PrC(O)Co(CO)}_4]}$
2,5	1,6	61	77	1,56
90	4,4	1,7	0,059	

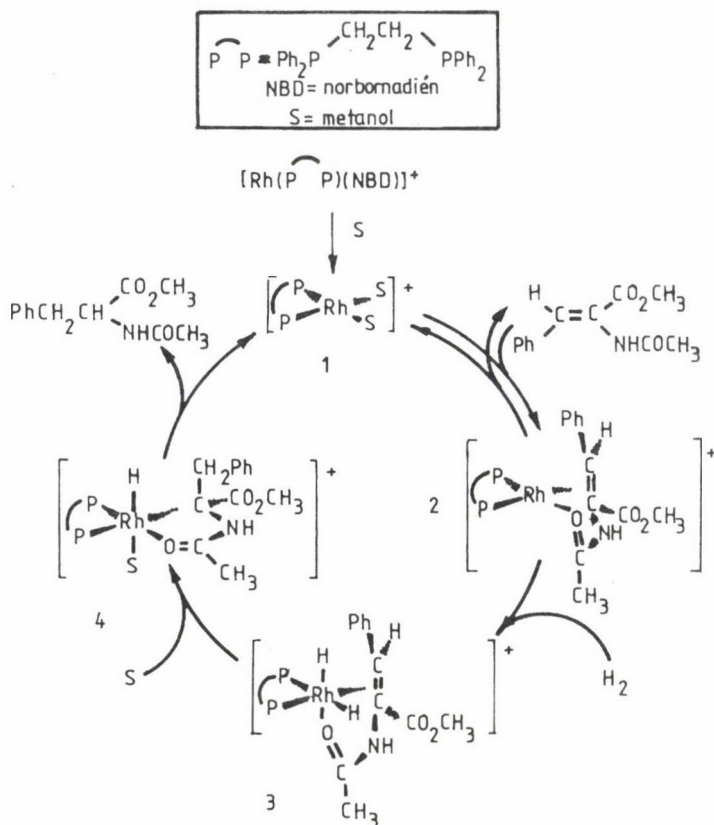
18. ábra

Az összehasonlítás eredményét 110 °C-on és 80 bar dihidrogén-parciális nyomásnál, két különböző CO-parciális nyomásnál mutatom be. Kis  $P_{\text{CO}}$ -nál a katalitikus propén-hidroformilezés 1,6-os n:izo arányú aldehyd termékhez vezet. Ugyanilyen körülmények között a reakcióelegyben detektálható acil-komplex izomerizáció-sebessége méréseink szerint gyorsabb az aldehydképződésnél és kialakulhat az 1,56-os arányú egyensúlyi n:izo butiril-komplex összetétel. Tehát a kis  $P_{\text{CO}}$ -nál tapasztalt 1,6-os n:izo-aldehyd-termék arány az acil-prekurzorok egyensúlyi összetételének felel meg, és termodinamikai kontrollt tükröz. Nagy  $P_{\text{CO}}$ -nál a hidroformilezés főleg n-butiraldehydhez vezet. Az acilprekurzorok izomerizációja az aldehydképződéshez képest ilyen nagy  $P_{\text{CO}}$ -nál már nagyon lassan megy végbe. Tehát nagy  $P_{\text{CO}}$ -nál az acil-komplexek izomerizációja nem számottevő. A 4,4-es n:izo-aldehyd-összetétel a kobalt-hidrogén kötés és propén kinetikailag kontrollált addíciójának eredményét tükrözi.

A másik tanulságos példa, amelyet bemutatok, az olefinek homogénkatalitikus hidrogénezése.

Akirális ródium-komplexek jelenlétében végbemenő katalitikus olefin-hidrogénezés mechanizmusát a 80-as évek elejére már messzemenően tisztázták. A következő séma ennek Halpern által publikált változatát mutatja, ahol a katalizátor prekursor egy kationos difosz-norbornadién-ródium(I) komplex



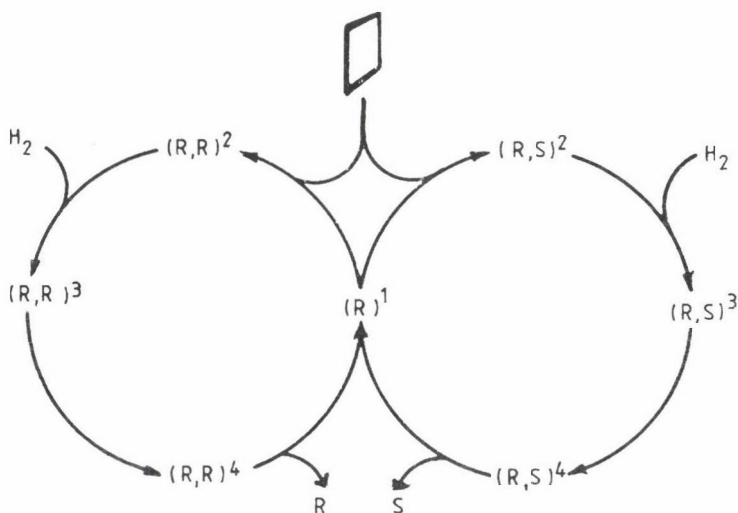


/26/. Ez a prekursor metanolban dihidrogén alatt egy síknégyzetes elrendeződésű, két oldószer molekulát tartalmazó intermediterré alakul. Az ebből kialakuló második intermedierben az oldószer molekulák helyére koordinálódik a hidrogénezendő szubsztrátum kétfogú kelát-ligandumként. Ezt követi a dihidrogén oxidatív addíciója, és kialakul egy oktaédes elrendeződésű kationos ródium(III) intermedier. Ebből egy hidrido-alkil-ródium-intermedier képződik olyan módon, hogy a koordinálódott olefin beékelődik az egyik ródium-hidrogén kötésbe. Egy ezt követő redukatív eliminációs lépésben kilép a hidrogénezett termék, amelynek helyére oldószer molekulák kerülnek, és ezzel körbe is jártuk a katalitikus ciklust.

Az olefin koordinációja gyors és az egyensúly gyakorlatilag a 2 intermedier oldalán van. Szobahőmérsékleten a katalitikus ciklus szűk keresztmetszete a dihidrogén oxidatív addíciója. A négyféle intermedier komplex közül

hármát (1, 2 és 4) NMR spektroszkópiával, és ezek közül egyet pedig (2) röntgen-szerkezettel is jellemezték. A 3-as oktaéderes ródium(III)-dihidrid komplex létezésére eddig még nem született kísérleti bizonyíték.

Ha ezt a mechanizmust királis difoszfint tartalmazó katalizátor-rendszerre kiterjesztjük, például azáltal, hogy az 1,2-biszdifenilfoszfino-etánt egy hasonló, de királis difoszfín ligandumra cseréljük, akkor ez a séma módosul annak megfelelően, hogy prokirális szubsztrátummal diasztereomer párok képződhetnek. Tehát a diasztereomer párok miatt két katalitikus ciklust lehet felírni, amelyek egy közös ponton érintkeznek. Ez a közös pont a két oldószer molekulát tartalmazó királis Rh komplex lesz.



20. ábra

Az áttekinthetőség érdekében egy nagyon leegyszerűsített sémára támaszkodom. R abs. konfigurációjú ródium komplexből és a prokirális olefinből R,R és R,S diasztereomerek láncolata képződik. Az egyik láncolat R abs. konfigurációjú termékhez, a másik pedig S abs. konfigurációjú termékhez vezet. Bámulatos szelektivitás érvényesül e rendszerekben, ugyanis közel 100% enantiomer feleslegben képződik az egyik a két enantiomer közül, ha chirafoszt, dipampot /26/ vagy Dufoszt /27/ használnak királis foszfín ligandumként.

Melyik lépésben dől el az enantioszelektivitás?

Joggal gondolhatjuk, hogy a ciklus első lépésében. A prokirális olefin enantiotop oldalai közül az egyik biztosan jobban illeszkedik a királis környezetű ródiumhoz, mint a másik. Valóban! A szorosabb illeszkedésű, termodi-

namikailag stabilisabb diasztereomer komplex egyensúlyi állandója egy nagyságrenddel nagyobb, mint a kevésbé jó illeszkedésű.

És ekkor jött a meglepetés! Nem ebből a szorosabb illeszkedésű stabilisabb diasztereomerből származik a közel 100% enantiomer tisztaságú termék, hanem a másikból. A stabilisabb diasztereomer, amelynek jelenléte spektroszkópai módszerekkel jól észlelhető, hiába van jelen legalább tízszeres feleslegben — csak 580-szor lassabban reagál dihidrogénnel, mint a kevésbé stabilis, alig kimutatható másik izomer.

Összefoglalva a bemutatott példák közös tanulságát megállapíthatom, hogy a reakcióelegyekben spektroszkópai módszerekkel azonosítható komplexek felismerése és e komplexek átalakulásainak kinetikai tapasztalata együtt hatásos eszköz a homogén átmenetifém-organikus katalízis megismerésére.

### Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA) a 2325 szerződés alapján nyújtott kutatási támogatásért.

### Irodalom

1. Parshall, G. W., Homogeneous Catalysis. Wiley-Interscience, New York, 1980.
2. Sheldon, R. A., Chemicals from Synthesis Gas. D. Reidel, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1983, p. 86.
3. Natta, G., Ercoli, R., Castellano, S., Chim. Ind. (Milan), 37, 6 (1955).
4. Pino, P., Piacenti, F., Bianchi, M., in: Organic Syntheses via Metal Carbonyls. Eds Wender, I., Pino, P. Wiley-Interscience, New York, 1977, Vol. 2, pp. 43—135.
5. Heck, R. F., Breslow, D. S., J. Am. Chem. Soc. 83, 4024 (1961).
6. Mirbach, M. F., J. Organomet. Chem., 265, 205 (1984).
7. Ungváry F., Akadémiai doktori értekezés. Veszprém, 1985, pp. 45—48.
8. a) Kovács, I., Ungváry, F., Markó, L., Organometallics, 5, 209 (1986).  
b) Ungváry F., Sisak A., Kovács I., Markó L., Kém. Közlem., 65, 127 (1986).
9. a) Ungváry, F., Markó, L., J. Organomet. Chem., 219, 397 (1981).  
b) Ungváry, F., Acta Chim. Hung., 111, 117 (1982).  
c) Ungváry, F., Markó, L., Organometallics, 5, 2341 (1986).  
d) Ungváry, F., Markó, L., Bockman, T. M., Garst, J. F., King, R. B., Isr. J. Chem., 27, 262 (1986).  
e) Ungváry, F., Sisak, A., Markó L., in: Advances in Chemistry, Series No. 230, Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions. Eds Moser, W., Slocum, D. Am. Chem. Soc. Books, Washington, D.C. 1992, Chapter 20.
10. Kovács, I., Sisak, A., Ungváry, F., Markó, L., Organometallics, 8, 1873 (1989).
11. Borovikov, M. S., Kovács, I., Ungváry, F., Sisak, A., Markó, L., Organometallics 11, 1576 (1992).
12. Ungváry F., OTKA 2325, 1992. évi részjelentés.
13. Ungváry, F., Markó, L., Inorg. Chim. Acta, 227, 211 (1994).
14. Nagy-Magos, Z., Bor, G., Markó, L., H. Organomet. Chem., 14, 205 (1968).
15. Galamb, V., Pályi, G., Boese, R., Schmid, G., Organometallics, 6, 861 (1987).
16. Kovács I., Ungváry F., publikálatlan eredmények.

17. Ungváry, F., Kovács, I., Hammerschmidt, B., Cordier, R., *Organometallics*, 12, 2849 (1993).
18. Kovács, I., Ungváry, F., Markó, L., *Organometallics*, 13, 1927 (1994).
19. Hoff, C. D., Ungváry, F., King, R. B., Markó, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 666 (1985).
20. Roe, D. C., *Organometallics*, 6, 942 (1987).
21. Sweeney, R. L., *Organometallics*, 8, 175 (1989).
22. a) Versluis, L., Ziegler, T., Baerends, E. J., Ravenek, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2018 (1989).  
 b) Ziegler, T., Versluis, L., in: *Advances in Chemistry*, Series No. 230, Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions. Eds Moser, W., Slocum, D. Am. Chem. Soc. Books, Washington, D.C. 1992, Chapter 5.
23. Borovikov, M. S., Kovács, I., Ungváry, F., Sisak, A., Markó, L., *J. Mol. Catal.*, 75, L27 (1992).
24. Piacenti, F., Pino, P., Lazzaroni, R., Bianchi, M., *J. Chem. Soc.*, 488 (1966).
25. a) Ungváry, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 824 (1984).  
 b) Ungváry, F., *J. Organomet. Chem.*, 303, 251 (1986).
26. Landis, C. R., Halpern, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1746 (1987).
27. Burk, M. J., Feaster, J. E., Nugent, W. A., Harlow, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10125 (1993).

## PROTEÁZOK HATÁSMECHANIZMUSA\*

POLGÁR LÁSZLÓ  
a biológiai tud. doktora

(Magyar Tudományos Akadémia, Szegedi Biológiai Központ  
Enzimológiai Intézet, Budapest)

A katalízis egyik különleges fajtája az enzimkatalízis, amit nagyfokú specifitás és kiemelkedő hatékonyság jellemez. Az enzimek nagy móltömegű fehérjék, amelyeknek egy kitüntetett helyén, az aktív centrumon kötődik a szubsztrát, és itt helyezkednek el azok a funkciós csoportok, amelyek a katalízisben közreműködnek. Az enzimeknek egyik fontos csoportját alkotják a proteázok vagy az újabb nomenklatura szerint a peptidázok, amelyek a peptidkötés hidrolízisére specializálódtak. Ezek a biokatalizátorok számos, az élethez nélkülözhetetlen kémiai folyamat megvalósulását segítik elő. Nemcsak a fehérjéknek a táplálkozás során történő lebontásában vesznek részt, hanem az életfolyamatok szabályozásában is fontos szerepet játszanak. Ilyenek pl. a véralvadás, a fibrinolízis, immunfolyamatok, hormonok aktiválása és lebontása, a rákos folyamatok metasztázisa, Alzheimer-kór, vírusok szaporodása, pl. az AIDS-vírusé és számos más folyamat. A proteázok gátlásának tehát nagy jelentősége van a különféle betegségek kezelésében. A megfelelő proteáz inhibitorok előállításához az egyes proteázok mechanizmusának ismerete fontos feltétel. A természetben az evolúció során többfajta peptidáz alakult ki, amelyek mindegyike valamilyen sajátos mechanizmussal valósítja meg a kötés hasítását.

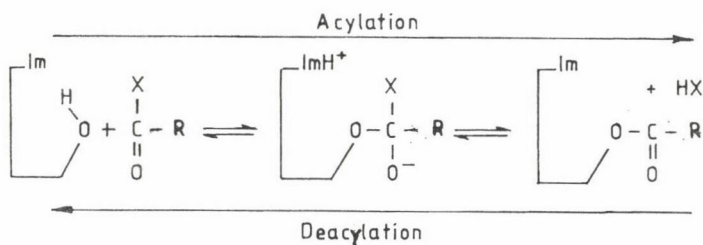
### A peptidázok négy csoportja

A peptidkötés hasítására négyfajta stratégia alakult ki, és eszerint sorolhatjuk a peptidázokat négy csoportba. A legrégebben és legalaposabban vizsgált csoportot a szerin peptidázok alkotják (pl. a tripszin). Ezeknek

---

\*Készült a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának az 1994. évi akadémiai közgyűléshez csatlakozó ülésén elhangzott előadás alapján.





1. ábra. A szerin peptidázok hatásmechanizmusának vázlata

az aktív centrumában egy szerin aminosav van, amelynek a hidroxil csoportja reagál a szubsztráttal, és ezt a reakciót egy hisztidin imidazol oldallánca segíti. A cisztein peptidázoknál (pl. a papain) a reaktív hidroxil helyett egy cisztein tiol csoportja szerepel. Az aszpartil peptidázoknál (pl. a pepszin) a hidrolízis két karboxilcsoport közreműködésével játszódik le, míg a metallopeptidázoknál (pl. a karboxipeptidáz A) egy cinkion és egy karboxilcsoport segíti a reakciót.

A szerin proteázok hatásmechanizmusának a lényegét mutatja az 1. ábra. A szerin hidroxil oxigénatomja támadja a szubsztrát karbonil szénatomját, és ezt segíti a hisztidin imidazol csoportja mint általános bázis katalizátor. Ily módon egy tetraéderes intermediér és imidazolium ion keletkezik, majd az imidazoliumion mint általános sav katalizátor a protont a távozó csoportnak adja, ami a kötés felhasadásához és acilenzim képződéséhez vezet. Az acilenzim ezután hasonló mechanizmussal, általános bázis és sav katalízissal, tetraéderes intermediéren keresztül bomlik el. Természetesen itt a szerin hidroxilja helyett a víz hidroxilja lesz a támadó csoport /1, 2/.

A cisztein peptidázoknál feltételezték, hogy hasonló mechanizmussal működnek, mint a szerin peptidázok. Kimutattuk azonban, hogy itt az acilezési lépésnél nincs általános bázis katalízis. Többek közt kidolgoztunk egy spektrofotometriás módszert, amellyel kimutattuk, hogy az SH-csoport disszociált állapotban van már a szubsztrátmentes enzimben úgy, hogy a protonja az imidazol csoporton van és azzal egy ionpárt képez /3–5/. A tiolát-imidazolium ionpár a katalitikus aktív rész, míg a tiszta tiolát ion, ami egyébként kitűnő nukleofil reaktáns, nem elég a peptidkötés hidrolíziséhez. Ez azt mutatja, hogy a katalízishez az imidazolium ionra is szükség van. A cisztein peptidáz katalízis tehát a szerin proteázokétól eltérő mechanizmussal működik. A tetraéderes intermediér képződését megelőzi a proton átmenet /2–5/.

Az aszpartil peptidázok esetében, mint amilyen a pepszin vagy az AIDS-vírus proteáza, van egy lényeges különbség az előző két csoport mechanizmusához képest, Itt nincs acilenzim képződés, hanem a vízmolekula közvetlenül

reagál a szubsztráttal. A vízmolekula az enzim két karboxilcsoportja között helyezkedik el, melyek közül az egyik ionizált, a másik nem ionizált formában van. Kimutattuk, hogy a karboxilok úgynevezett "push-pull" katalízissel segítik a kötés hasítását /6/ úgy, hogy a disszociált karboxil mint általános bázis átvesz egy protont a víz hidroxilcsoportjától, a nem-disszociált karboxil viszont protonálja a szubsztrát karbonil oxigénjét. A keletkező tetraédes intermediér azután úgy bomlik el, hogy a víztől felvett protont a karboxilcsoport a távozó csoportnak adja (általános sav katalízis), a protonál tetraédes intermediérről pedig a proton visszamegy a katalitikus diádra. Ezzel egyidejűleg természetesen a peptidkötés elhasad /2/.

A metallopeptidázok esetében sincs acilenzim képződés. Itt a vízmolekula egy az enzimmel komplexet képező cinkionhoz kötődik, és az általános bázis szerepét egy glutaminsav karboxilcsoportja játssza. Ez veszi át a támadó víztől a protont, majd tetraédes intermediér kialakulása után továbbadja a távozó csoportnak /2/.

Mind a négy peptidáz csoportnál megfigyelhetünk egy közös stratégiát /7/. Eszerint valamilyen funkciós csoport (imidazol- vagy karboxilcsoport) mint általános báziskatalizátor felvesz egy protont a támadó nukleofiltól, majd a tetraédes intermediér kialakulását követően a protont a távozó csoportnak adja. Tehát a proton a nukleofil ágensről a funkciós csoport segítségével a távozó csoportra megy és ez vezet a kötés elhasadásához.

Az alapvető hasonlatosság mellett különbségeket találunk a reakció átmeneti állapotának stabilizálásában. Ez az állapot a tetraédes intermediérről emlékeztet, ami egy töltés szétválasztás révén jön létre. Ennek stabilizálása a karboniloxigénből keletkező oxianion és az enzim valamelyik csoportja közötti kölcsönhatás segítségével lehetséges. A szerin peptidázoknál az enzim két peptid NH-csoportja képez hidrogénhidat a negatív töltésű oxigén-atommal. A ciszteinpeptidázoknál is megvan erre a lehetőség, amennyiben az oxianion-kötőhely megtalálható az enzimek szerkezetében. Ennek a hozzájárulása a katalízishez azonban nem egyértelmű. Kimutattuk ugyanis, hogy tioneo szubsztrátanalógokat használva, melyek kénatomot tartalmaznak a karboniloxigén helyén, a természetes szubsztrátokhoz hasonlóan hasíthatók a ciszteinpeptidázokkal, míg a szerin enzimekkel gyakorlatilag nem hidrolizálhatók /8, 9/. Ez az oxianion-kötőhely fontosságát a szerin peptidázoknál alátámasztja, de megkérdőjelezi a cisztein peptidázok esetében. Az aszpartil peptidázok esetében teljes protontranszfer történik ("push-pull" katalízis). A metallopeptidázoknál pedig a cinkionnal való kölcsönhatás stabilizálja az oxianiont.

## Új szerin peptidáz család

A legutóbbi időkig a szerin peptidázoknak csak két családját ismertük, mégpedig a tripszin és a szubtilizin családot. A tripszin családba olyan jól ismert enzimek tartoznak, mint maga a tripszin, a kimotripszin, elasztáz, trombin, plazmin és sok más fontos peptidáz. Az egyes enzimek aminosav szekvenciája hasonló, egy közös őstől származnak, divergens evolúció révén. Hasonló a térszerkezetük, a katalitikus csoportjaik pedig azonos térbeli elrendeződésben találhatók. Az evolúció során kialakult különbségek nem befolyásolják a mechanizmust, csak a specifikusukban okoztak eltérést. Így pl. a tripszin bázikus, a kimotripszin főleg aromás aminosavak mellett hasít.

A szerin peptidázok egy másik csoportja a szubtilizin családba tartozik, amelyet egy bakteriális enzim után neveztek el. Az enzim aminosav szekvenciája és térszerkezete semmi rokonságot nem mutat a tripszin család tagjaival, a katalitikus csoportok térszerkezete azonban teljesen megegyezik. A két szerin peptidáz család tehát konvergens evolúcióval alakult ki. Számos mikrobiális enzimén kívül, pl. proteináz K, ide tartoznak különböző prohor-mon aktiváló peptidázok (Kex2 proteináz, furin).

Az említett két család enzimjei nem képesek prolin aminosav mellett hasítani. A prolin ugyanis egy különleges aminosav, amelynél a peptid nitrogénhez nem kapcsolódik hidrogénatom, hanem a nitrogén az oldalláncsal gyűrűbe záródik. Itt tehát nem jöhet létre az a hidrogénhíd, amely fontos szerepet játszik mind a szubtilizin, mind a tripszin család enzimjeinek katalízisébenél /1, 2/. Ezért kezdtünk foglalkozni a prolin oligopeptidáz nevű szerin enzimmel, amely a prolin karboxilcsoportjánál hasít. Feltételeztük, hogy a hidrogén hiányában a mechanizmusban bizonyos eltéréseket találhatunk. Valóban, a katalízis pH-függése jelentős eltérést mutatott a hisztidin disszociációjára jellemző egyszerű görbétől, amit a tripszin és szubtilizin család enzimjeinél tapasztaltunk /10/. Ez arra engedett következtetni, hogy a prolin oligopeptidáznak két aktív formája vesz részt a katalízisben. A pontok jól illeszkednek egy kettős szigmoid görbéhez.

A sebesség-meghatározó lépés a tripszin és szubtilizin család enzimjeinél az általános sav/bázis katalízis, tehát egy kémiai lépés. Ez jól kimutatható, ha a kísérleteket nehézvízben végezzük, ahol az általános sav/bázis katalízis 2-3-szor lassabban megy végbe. A prolin oligopeptidáz fiziológiásan kompetens formájánál viszont nincsen nehézvíz hatás, míg az alacsonyabb pH-n működő formánál már számottevő effektust találunk. Ez arra utal, hogy a két pH-tól függő forma sebességmeghatározó lépése különbözik. Az egyiknél



1. táblázat  
Prolil oligopeptidáz reakciók  
sebességi állandói

Szubsztrát	k ( $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
Z-Gly-Pro-Nap	1240
Z-Gln-Gly-Pro-Nap	195
Z-Ala-Gln-Gly-Pro-Nap	228
Z-Ala-Ala-Gln-Gly-Pro-Nap	300

kémiai lépés a domináns, a másikonál fizikai, feltehetően konformáció változás /10/.

A kémiai lépés sebességmeghatározó voltát a szubsztrát távozó csoportjának variálásával teszteltük. Ismeretes, hogy a kimotripszin a nitrofenil észtereket 3-4 nagyságrenddel gyorsabban hidrolizálja, mint a megfelelő amid szubsztrátokat. Ez a két vegyület reaktivitásában lévő különbséggel jól magyarázható. Ugyanakkor a prolil oligopeptidáznál nem volt lényeges különbség az észter és az amid szubsztrátok hidrolízise között. Ez is arra mutat, hogy nem a kémiai lépés a sebességmeghatározó /11/.

További különbséget találtunk a prolil oligopeptidáz másodlagos kötőhelyeinek vizsgálatánál. A kimotripszin és szubtilizin a tri-, tetra-, penta-peptid szubsztrátokat sokkal gyorsabban hidrolizálja, mint a dipeptid vagy egyszerű aminosav származékokat. A hasítandó kötéstől távolabbi aminosavak ugyanis kötődnek az enzimhez, azzal ún. bétalemezt alkotnak. Ezzel ellentétben a prolil oligopeptidáz a hosszabb peptideket lassabban hidrolizálja (1. táblázat), feltehetően nem rendelkezik az analóg másodlagos kötőhelyekkel /12/.

A fenti eredményekből következik, hogy a prolil oligopeptidáz két pH-függő aktív formával rendelkezik, és ezt a két forma különböző protonáltsága jellemzi, ami feltehetően egy karboxilcsoport disszociált vagy nem disszociált voltára vezethető vissza.

A szerin peptidázok aktív centrumára az ún. katalitikus triád jellemző, ami a már említett Ser és His aminosavakon kívül egy Asp-t is tartalmaz. Ezek a kimotripszin esetében a Ser195, a His57 és az Asp102, a szubtilizin-nél pedig Ser221, His64 és Asp32 /1, 2/. Nemrégiben svájci kutatók a sertés cDNS-szekvenálásával meghatározták a prolil oligopeptidáz aminosav sorrendjét, és ebben a katalitikus szerin helyzetét is azonosították kémiai módosítás segítségével /13/. Ennek ismeretében megvizsgáltuk, hogy kimutatható-e

PO	TINGGSNGGLL
DP	AIVGWSYGGYV
AP	ALMGGSHGGL
PII	YAMGGSAGGML

2. ábra. Katalitikus Ser körüli szekvenciák.

PO: prolil oligopeptidáz; DP: dipeptidil peptidáz IV; AP: acilaminoacil peptidáz;  
PII: proteáz II. A katalitikus aminosavat kövér betűvel jelöltük

rokonság a prolil oligopeptidáz és a dipeptidil peptidáz IV között, amely enzim szintén a prolin után hasít, de nem endopeptidáz, hanem exopeptidáz, a peptidlánc amino-terminális végéről hasít le egy dipeptidet. Kiderült, hogy a molekula karboxil terminális végén távoli homológia mutatható ki a két enzim között és a katalitikus His-t is sikerült azonosítani /14/. Ebből nyilvánvalóvá vált, hogy a prolil oligopeptidázban a katalitikus szerin és hisztidin sorrendje éppen fordított (Ser554, His680), mint a kimotripszinben vagy a szubtilizinben. Itt tehát egy új szerin peptidáz családról van szó, amely az evolúció során a másik két családtól függetlenül fejlődött ki. A triád 3. tagjára, az Asp-ra két potenciális jelöltet találtunk. Egyiket a Ser előtt (Asp529), a másikat a Ser és a His között (Asp642).

Az aminosav szekvencia adatbázis átvizsgálásával más enzimeket is találtunk, melyek a prolil oligopeptidáz családdhoz tartoznak /15/. A katalitikus szerin körüli aminosav sorrendet láthatjuk a 2. ábrán. Míg a homológia az egész fehérjére nézve meglehetősen távoli, addig a reaktív szerin körül igen jelentős, és eltér a tripszin vagy a szubtilizin családban található szekvenciáktól. Az új családba sorolhatjuk az acilaminoacil peptidázt, amely acilaminoavat hidrolizál le a peptidlánchról. Ismeretes, hogy az eukarióta sejtekben számos fehérjének az aminoterminális vége acetilezve van, és ezeket a védett aminosavakat képes az enzim eltávolítani. A proteáz II pedig egy bakteriális enzim, amely az E. coliban található és a bázikus aminosavaknál hasít.

Két lipázról, amelyek a zsírsavak és a glicerin közötti észterkötést bontják, kiderült a térszerkezetük ismeretében, hogy a peptidázokhoz hasonlóan ezek is katalitikus triád segítségével működnek /16, 17/. A Ser és His sorrendje megegyezett azzal, amit a prolil oligopeptidáz család enzimjeinél találtunk, és közöttük helyezkedett el az Asp /18/. A S. aureus lipáz és a prolil oligopeptidáz Asp-ja körüli szekvenciák jelentősen hasonlítanak egymásra (3. ábra), sőt az aminosavak egymáshoz viszonyított helyzete, topológiája is gyakorlatilag megegyezik. Ez arra mutat, hogy a prolil oligopepti-



SP      NDGVVPV  
PO      DDRVVPL

3. ábra. Katalitikus Asp körüli szekvenciák.

SL: Staphylococcus aureus lipáz; PO: prolil oligopeptidáz. A katalitikus aminosavat  
kövér betűvel jelöltük

dáz struktúrája inkább hasonlít a lipázokéra, mint az ismert szerin peptidázokéra /18/, és ez a szerkezeti rokonság közös evolúciós eredetre utalhat.

#### Irodalom

1. Polgár, L.: New Comp. Biochem., 16, 159—200 (1987).
2. Polgár, L.: Mechanisms of Protease Action. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.
3. Polgár, L.: Eur. J. Biochem., 33, 104—109 (1973).
4. Polgár, L.: FEBS Lett., 38, 187—190 (1974).
5. Polgár, L.: FEBS Lett., 44, 15—18 (1974).
6. Polgár, L.: FEBS Lett., 219, 1—4 (1987).
7. Polgár, L.: Biol. Chem. Hoppe-Seyler, 371, 327—331 (1990).
8. Asbóth, B., Polgár, L.: Biochemistry, 22, 117—122 (1983).
9. Asbóth, B., Stokum, É., Khan, I. U., Polgár, L.: Biochemistry, 24, 606—609 (1985).
10. Polgár, L.: Eur. J. Biochem., 197, 441—447 (1991).
11. Polgár, L.: Biochem. J., 283, 647—648 (1992).
12. Polgár, L.: Biochemistry, 31, 7729—7735 (1992).
13. Rennex, D., Hammings, B. A., Hofsteenge, J., Stone, S. R.: Biochemistry, 30, 2195—2203 (1991).
14. Polgár, L., Szabó, E.: Biol. Chem. Hoppe-Seyler, 373, 361—366 (1992).
15. Rawlings, N. D., Polgár, L., Barrett, A. J.: Biochem. J., 279, 907—909 (1991).
16. Winkler, F. K., D'Arcy, A., Hunziker, W.: Nature, 343, 771—774 (1990).
17. Brady, L., Brzozowski, A. M., Derewenda, Z. S., Dodson, E., Dodson, G., Tolley, S., Turkmenburg, J. P., Christiansen, L., Huge-Jensen, B., Norskov, L., Thim, L., Menge, U.: Nature, 343, 767—770 (1990).
18. Polgár, L.: FEBS Lett., 311, 281—284 (1992).



## BESZÁMOLÓ

### A hazai elektrokémiai kutatás az 1980-1993 közötti időszakban

Inzelt György

a kémiai tudomány doktora

az MTA Elektrokémiai Munkabizottságának elnöke

Egy-egy tudományág helyzetének felmérése, a kutatók tevékenységének, szakmai teljesítményének bemutatása kétségtelenül igen fontos két szempontból is. Egyrészt a kutatók és kutatóhelyek munkáját egy adott időszakban össze tudjuk hasonlítani és értékelni az elért eredmények alapján, másrészt a tudományterület jövőjét érintő kérdésekben, döntésekben tényekre tudunk támaszkodni. E megfontolások adtak ösztönzést a korábbi felmérések és helyzetelemzések elkészítéséhez, amelyek 1980-ig bezárólag foglalkoztak a hazai elektrokémiával<sup>1,2,3,4</sup>, és a jelen munka indítéka is ugyanez. Az elektrokémia tárgyköréhez tartoznak az elektroanalitikai kutatások is, és igazából nem indokolt ezeket külön tárgyalni. A jelen felmérésben azonban mégsem térünk ki az elektroanalitika területén elért eredményekre, nem azért, mert a külön tárgyalásnak már hagyománya van - hiszen ezzel nem érthetünk egyet éppen a két terület közös tudományos elveiben és módszereiben gyökerező lényegi átfedések miatt - hanem mert e kutatásokról rendelkezésre állnak a korábbi és a tárgyalt időszakra vonatkozó felmérések is<sup>5,6</sup>. Kimutatható az is, hogy az elektrokémia, melyet olyan tudósok fémjeleztek, mint Bugarszky István, Erdey-Grúz Tibor vagy Szebellédy László, mindig kiemelkedő szerepet játszott a magyarországi kémiai kutatásokban, és a hazai elektrokémikusok - a régieken kívül a ma köztünk élő és alkotó tudósok is - jelentősen hozzájárultak e tudományterület egyetemes fejlődéséhez<sup>7</sup>. Ezért az elektrokémia kutatásoknak - mint egy reprezentatív mintának - vizsgálata bizonyos mértékig tükrözheti a magyar kémiai kutatások helyzetét is a vizsgált időszakban.

<sup>1</sup> Lengyel S.: Kém. Közl., 33, 405 (1970).

<sup>2</sup> Szabó Z.: Kém. Közl., 39, 427 (1973).

<sup>3</sup> Ruff I. és Braun T.: Magyar Tudomány, 22, 216 (1977).

<sup>4</sup> MTA Elektrokémiai Munkabizottság: "Az elektrokémiai tudományterület helyzetelemzése, 1975-1981, Miskolc NME, 1982.

<sup>5</sup> Pungor E.: Kém. Közl., 58, 1 (1982).

<sup>6</sup> MTA Kémiai Tud. Oszt. Analitikai Kémiai Bizottság: "A magyar analitikai kémia helyzetének felmérése"

a) az 1980-1985 közötti időszak tevékenysége alapján, Budapest, 1986.

b) az 1986-1990 közötti időszak tevékenysége alapján, Budapest, 1991.

<sup>7</sup> Inzelt Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, 100, 20 (1994).

A bibliográfiai összeállításban a kutatóktól, illetve a kutatóhelyekről beküldött publikációs listákra támaszkodtunk. A felhívást az MTA Elektrokémiai Munkabizottságának 1993. október 18-i ülésén tettük közzé, és az anyaggyűjtést 1993. december 31-én zártuk le. A mellékelt, 671 publikációt tartalmazó lista csak az eredeti közleményeket, könyveket és könyvrészeket foglalja magában. Kihagytuk a konferenciai előadásokat és ezek 1-3 oldalas kivonatait, a népszerűsítő cikkeket, valamint a szabadalmakat is. Megemlítjük azonban, hogy a hazai és külföldi előadások száma összemérhető a közlemények számával. Szabadalom 24 született, főként a korrózióvédelem, fémleválasztás, felületkezelés és szerves elektrokémiai szintézisek területén. A közlemények listája az érthető olvasó számára önmagáért beszél, amennyiben azt átlapozva könnyen képet kaphat a vizsgált jelenségekről, az alkalmazott módszerekről és az egyes kutatók aktivitásáról. Nem tartalmazza azonban a kutatóhelyeket, és célszerűnek látjuk azt is, hogy a főbb témakörök szerint is eligazítást adjunk. Ezeket az adatokat tartalmazza az I. és II. táblázat.

#### I. Táblázat

Vezető és állandó alkalmazásban álló kutatók munkahelyek és csoportok szerint

Munkahely megnevezése	Kutatók	Publikációk sorszáma
Általános Géptervező Iroda (megszűnt)	Vértés Gy.	14, 160, 215, 478, <b>641-657</b>
<u>Budapesti Műszaki Egyetem</u> Fizikai-Kémiai Tanszék (Alkalmazott Kémiai Tanszék)	<u>Szebényi I.-né</u> Gagyi Pálffy E. Prépostffy E. Vélin I.-né	13, 71, 349, 350, 501-503, 572-577, 628
Kémiai Technológiai Tanszék	<u>Petró J.</u> Mallát T.	15-17, 22-23, 427, 497
	Kerti J.	<b>308-321</b>
<u>Eötvös Loránd Tudomány-egyetem, Budapest</u> Fizikai-Kémiai Tanszék	<u>Inzelt Gy.</u> Bácskai J.	9-12, 58, 59, 63, 64, 101-110, 116, 169, 173, 180, 191, <b>221-274</b> , 380, 384-386, 517



	<u>Kiss L.</u> Lakatosné Varsányi M. Csontos H. Sziráki L. Szalma J. ( <u>Vértes A.</u> )	57, 67, 68, 275-279, 281-283, <b>328-344</b> , 353, <b>359-374</b> , 390, 391, 423-424, 446, 563-566, 579-581, 591, 601, <b>629-640</b>
	Láng Gy.	10, 57, 263, 268, 269, 271, 281, 335-337, 361, 362, 364, <b>375-386</b> , 543
	<u>Szabó K.</u> Mihályi L. Mika J. Takács M.	375-377, 381, 448, <b>520-547</b> , 592
<u>József Attila Tudomány-egyetem, Szeged</u> Általános és Fizikai-Kémiai Tanszék	<u>Novák M.</u> Szűcs Á. Visy Cs.	54, 93, 94, 289-291, 419, 421, <b>449-477</b> , 602, 609, <b>658-668</b>
<u>Kossuth Lajos Tudomány-egyetem, Debrecen</u> Fizikai-Kémiai Tanszék Kolloidkémiai Tanszék Izotóp Laboratórium	Joó P. Kónya J. Várallyai L. Szalay T.	69, 130, 131, 282-286, 138, 305, 306, 354, 624, 625
<u>MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest</u>	Horányi Gy.	5-7, 21, 22, 24, 27, 28-31, 55, 63, 64, <b>101-215</b> , 236, 240, 241, 247, 257, 258, 294-296, 345-348, 351, 508, 509, 517, 610-615, 617-623, 671
	<u>Pálinkás G.</u> <u>Kálmán E.</u> Eke A. Kármán F. Kovács P. Radnai T. Telegdi J.	32, 65, 91, 92, 97, 99, 100, 217-219, 287, 288, 297-306, 322, 323, 352, 354, 426, 445, <b>483-496</b> , 504-507, 511-513, 516, 518, 519, 567, 568, 593, 595, 624-627, 670

	<u>Szabó S.</u> <u>Nagy F.</u> Bakos I	16-20, 23, 25, 26, 27, 31, 205, 206, 209, 211, 213, 220, 427, 497, 548-556
<u>MTA Szervetlen Kémiai</u> <u>Kutató Laboratórium</u>	<u>Lengyel B.</u> Mészáros L. Pirnát A. Fekete É. (Dévay J. †)	60, 70, 280, 392-400, 388, 389, 428, <b>429-444</b> , 498- 500, 510
	Garai T.	66, <b>72-88</b> , <b>408-418</b> , 482
<u>Nehézipari Műszaki Egyetem</u> <u>Miskolc</u>	<u>Berecz E.</u> Báder I. Kaptay Gy. Szita L. Török T.	<b>33-52</b> , 56, 90, 98, 292, 293, 425, 447, 582-585, 603-608
<u>Veszprémi Egyetem</u> Analitikai Kémiai Tanszék Fizikai-Kémiai Tanszék	Liszi J.	1-4, 8, 89, 355, 356, 387, 398-406, 420, 422, 428, 444, 510, 514, 515, 569, 598, 600
Radiokémiai és Fizikai Intézet	Tomcsányi L.	53, 61, 62, 480, 481, 586, 597-600
Kémiai Technológiai Tanszék	Varga K. Malecki E. Kolics A.	345-348, 351, <b>610-623</b> , 669
	Haskó F.	95, 96, 357

Megjegyzés:

- 1) A csoportok, témák vezetőinek nevét aláhúztuk.
- 2) A tíznél több összevont sorszámokat kiemeltük.
- 3) A munkahelyek és csoportok közti együttműködésben született közlemények sorszámát mindegyik helyen feltüntettük.
- 4) A magyar nyelvű közlemények száma 198,  
Acta Chimica Hung. 70,  
Külföldi idegen nyelvű 410.  
(Összesen 678, mert a 328-335. sorszám alatt együtt van a Magyar Kém.  
Folyóirat és az Acta Chim. Hung. másodközlés feltüntetve.)

## II. Táblázat

A közlemények témakörök és módszerek szerinti csoportosítása

Témakör	Kutatóhely	Publikációk sorszáma
Korrózió és elektrokémiai felületkezelés	MTA SZKKL ELTE JATE MTA KKKI VVE KLTE BME	41, 57, 60-62, 63, 64, 70, 72, 75, 90, 92, 217-219, 276-284, 297, 300, 302-307, 310-312, 328-338, 354, 357, 358-374, 378, 379, 382, 388-397, 423-443, 446, 449-452, 460, 461, 464, 466, 478-481, 497-500, 507, 516, 518, 563-566, 578-586, 591, 595-603, 624-627, 629-657
Elektrokémiai energiaátalakítás és műszaki elektrokémia	BME NME	33-42, 53, 308, 311, 314-322, 501-503, 557-562, 607
Szerves és bioelektrokémia	BME ELTE MTA KKKI JATE	13, 54, 71, 101-103, 108-111, 113, 117, 123, 349, 350, 572-577, 588-590, 628
Elektród folyamatok kinetikája, elektroszorpció, elektrokatalízis, előleválás	ELTE MTA KKKI JATE	5-7, 15-31, 55, 66-68, 93, 94, 105-107, 112, 114, 121, 122, 124-174, 180-182, 185, 189-202, 204-216, 220-222, 267-270, 294-296, 345-347, 351, 381, 383, 448, 453-459, 462, 463, 465-467, 468-477, 509, 517, 520-556, 587, 591, 592, 609-623, 658-660, 669, 671

Elektrolitok és olvadékok elmélete, szerkezete, termodinamikája, dielektromos tulajdonságok	MTA KKKI VVE ELTE NME	1-4, 8, 32, 43, 44, 48-51, 65, 89, 97-100, 287, 288, 293, 352, 355, 356, 375-377, 387, 398-406, 422, 444, 445, 447, 483-496, 504, 505, 510-514, 567-571, 593, 594, 606, 670
Polimerfilm- és módosított elektródok	ELTE JATE KLTE	9-12, 58, 59, 69, 180, 191, 223-266, 271-274, 285, 286, 289-291, 380, 384-386, 419, 660-664, 666-668
Elektrokémiai impedancia spektroszkópia és más váltóáramú módszerek	MTA SZKKL ELTE MTA KKKI	70, 72, 73, 75, 78, 80, 82-85, 263, 271, 380, 384-386, 388, 389, 394, 409-418, 428-443, 498-500
Rádoaktív nyomjelzés	MTA KKKI KLTE VVE ELTE	5-7, 55, 63, 64, 103, 104, 112, 114, 119, 120, 122, 124, 130, 134, 135-174, 180-182, 185, 189-196, 198-202, 204-215, 236, 240, 241, 247, 255-257, 294-296, 345-348, 351, 509, 517, 610-625, 669, 671
Spektroelektrokémia	ELTE JATE	59, 223-226, 234, 235, 289-292, 419, 664
Elektrokémiai kvarckristály mikromérleg	ELTE	9-12, 260-262, 264-266, 267-270
Mössbauer-spektroszkópia	ELTE	57, 276-279, 359-365, 367, 591, 629-640
Röntgen- és elektrondiffrakció	MTA KKKI	91, 297, 301, 302, 352, 483-496, 504-507, 670



A két táblázat adatait - mint már említettük - a beküldött publikációjegyzékek alapján állítottuk össze, ebből következően nem teljes. Elektrokémiai kutatások folynak vagy folytak számos akadémiai és ipari kutatóintézetben, valamint üzemi kutatóhelyeken is. A feldolgozás azonban gyakorlatilag tartalmazza azoknak a műhelyeknek az eredményeit, amelyek az MTA Elektrokémiai Munkabizottságához szorosan kapcsolódnak. Figyelembe kell venni azt is, hogy egy elmúlt időszak áttekintéséről van szó, és éppen az elmúlt egy-két évben számos vezető kutató nyugdíjba vonult. Mindazonáltal úgy tartottuk helyesnek, hogy annak nevét tüntessük fel, aki ténylegesen irányította a kutatásokat, illetve vezette a kutatócsoport munkáját.

Noha a közlemények címéből kiderül, hogy melyek voltak a fő irányok és a legfontosabb új eredmények, célszerűnek látjuk röviden ismertetni azokat. Kétségtelen, hogy a vizsgált időszak legeredményesebb kutatásaként Horányi Györgynek (MTA KKKI) az elektrooszcilláció és elektrokatalízis területén végzett munkáját kell megemlítenünk. Az általa kidolgozott in situ nyomjelzéses technika rendkívül hatékony módszernek bizonyult a felületi történések feltárása, ezáltal az elektrokémiai folyamatok mechanizmusának jobb megértése tekintetében. Jelentősek még e témakörben azok a kutatások, amelyek ugyanezen intézetben az előleválás (underpotential deposition) témakörében folytak, és amelyek jól hasznosíthatók voltak új katalizátorok kifejlesztésében (BME). Ide sorolhatók azok a kutatások is, amelyeket a JATE kutatói végeztek főként az elektrokémiai halogénezés témakörében és az ELTE egyik kutatócsoportja az elektrokémiai oszcillációk mibenlétével kapcsolatban.

Az elmúlt évtizedekben kiemelkedő kutatási eredményekkel járó terület volt a kémiai módosított felületű elektródok vizsgálata (ELTE, majd utóbb KLTE és JATE is). Az elektrokémiai folyamatok jellegének feltárásában, a mechanizmusok megalapozásában nagy jelentőséggel bírt új technikák (kvarckristály mikromérleg, spektroelektrokémia, radioaktív nyomjelzés és impedancia-spektroszkópia) bevezetése, illetve adaptálása.

Igen jelentős eredmények születtek elektrolitoldatok szerkezetének megismerésével kapcsolatban. Ebben vezető szerepet az MTA KKKI kutatócsoportja játszott, akik egyrészt a diffrakciós módszereket, másrészt az elméleti kémia eszköztárát alkalmazták igen eredményesen. Fontos eredményekre jutottak e területen az ELTE és a VVE műhelyeiben is, főként elméleti számítások, illetve dielektromos relaxáció mérése útján.

Az elektród-folyamatok kinetikájának vizsgálatával kapcsolatban az utóbbi két évtizedben előtérbe kerültek a bonyolult mechanizmusok felderítésére irányuló törekvések. E területen az ELTE két kutatócsoportja ért el jelentős sikereket, többek



között olyan klasszikus területeken, mint a hidrogénfejlődés, illetve az anódos oldódás. Ezzel már a gyakorlati fontossága miatt mindig is központi szerepet játszó korróziós kutatásokhoz érkeztünk el. E területen is fontosnak bizonyult új, hatékony módszerek (forgó gyűrűs korongelektród, Mössbauer-spektroszkópia, impedancia-spektroszkópia, radioaktív nyomjelzés alkalmazása) (ELTE, SZKKL, MTA KKKI). Az MTA KKKI kutatóinak erőfeszítése főként új inhibitorok kidolgozására irányult, amelyek a gyakorlati alkalmazás próbáját is kiállták. Jelentős korróziós munkák folytak még számos kutatóhelyeken (JATE, BME, VVE, NME, ÁGTI) is. Előrelépés történt a szerves elektrokémiai folyamatok mechanizmusának feltárásában, melyek alapján az ipari hasznosításra is sor került (MTA KKKI, BME, JATE, ELTE), és megindultak a bioelektrokémiai kutatások is (JATE). Szintén tettenérhető az elméleti, termodinamikai számítások és közvetlen ipari igények kielégítése közötti kapcsolat a többkomponensű rendszerekkel, olvadékokkal kapcsolatos eredmények esetében is (NME).

Más, aránylag szerényebb mértékű műszaki kémiai kutatások is folytak, melyek többek között az ipari elektrolízisek hatékonyságának növelését, ioncserélők vizsgálatát, fémbevonatok előállítását, illetve elektrokémiai módszerek környezetvédelmi alkalmazását célozták (BME, ELTE, ÁGTI, NME). Kiemeljük még azt is, hogy elektrokémiai tankönyvek [338-343], és több monográfia [46, 194, 271, 272, 288, 301, 395, 635] is napvilágot látott a tárgyalt időszakban. Fontosnak tartjuk azt a munkát is, amit a IUPAC elektrokémiai ajánlásainak magyar adaptálása jelentett [175-177, 186-188, 203].

Meg kell említenünk még, hogy a magyar elektrokémikusok igen jelentős aktivitást mutattak konferenciái előadások tartásában, számos esetben voltak meghívott előadók, és - amint azt a külföldi társszerzők nevei is mutatják - jelentős a nemzetközi együttműködés is. Fontos szerepet játszanak a magyar kutatók az elektrokémia területén működő nemzetközi testületekben is, ezek közül a fontosabbak a Nemzetközi Elektrokémiai Társaság (ISE), a IUPAC Elektrokémiai Munkabizottsága, az Európai Kémikusok Szövetsége Elektrokémiai Munkabizottsága (WPEC) és az Európai Korróziós Társaság. A rendszeres hazai összejövetelek mellett Magyarországon több nemzetközi szakosított konferenciára is sor került (144. European Fed. Corr. Week, Budapest, 1988., K. Schwabe emlékkonferencia, Tata, 1993), és kiemelkedő esemény volt a IUPAC 33. Kongresszusa (Budapest, 1991), melynek önálló "Elektrokémia és elektroanalitika" szekciója igen sikeres volt. A hazai elektrokémiai kutatások nemzetközi elismertségét jelzi az is, hogy immár harmadszor ítélték hazánknak a Nemzetközi Elektrokémiai Társaság éves konferenciájának rendezési jogát, melyre 1996-ban Veszprémben kerül sor.

Nem hallgathatjuk el azonban azt a tényt sem, hogy bár az elektrokémia mindig is kiemelkedő szerepet játszott a honi kémiai kutatásban sohasem élvezett kiemelt támogatást<sup>3,4,7</sup>. Ma az alap- és alkalmazott kutatások anyagi feltételeinek biztosítása csaknem kizárólag pályázati rendszer (OTKA, OMFB, MKM, Soros Alapítvány stb.) keretében történik. (Az ipari szerződések minimális szintre csökkentek.) A támogatás azonban eddig - miként ez volt jellemző az elmúlt harminc évre is - csak a szintentartás, a napi kutatás folyamatosságának biztosításához vagy még ahhoz sem volt elegendő, de nem tett lehetővé komolyabb fejlesztést, nagyobb értékű műszerek beszerzését. Ma már igazán korszerű elektrokémiai kutatás elképzelhetetlen hatékony felületvizsgáló technikák (pl. pásztázó alagútmikroszkóp), vagy egyéb spektroszkópia módszerek (pl. esr) in situ alkalmazása nélkül. Sajnos több jelentős elektrokémiai kutatóhely is megszűnt, illetve többet megszűnés fenyeget. A hazai elektrokémiai műszergyártás is nehézségekkel küzd.

Reméljük, hogy a legközelebbi felmérésünk során jó irányú változásokról tudunk a fentemlített gondokkal kapcsolatban beszámolni. Bíztható, hogy a most induló elektrokémiai doktori programok keretében feltehetően megoldódik a szakemberutánpótlás kérdése. Ez égetően szükséges, mivel nemcsak több meghatározó kutató érte el a nyugdíjkorhatárt, hanem a korátlag is elég magas, miként az jellemző a hazai kémiai kutatás és oktatás más területein is.

Az elmúlt időszak talán legörvendetesebb ténye volt az, hogy a számítógép alkalmazása mérésirányításra és adatfeldolgozásra általánossá vált az elektrokémiai kutatások gyakorlatában. A számítástechnika bizvást jellemző lesz, illetve meghatározó szerephez jut a következő évtizedekben is.

Szeretnénk remélni, hogy a XX. század vége és a XXI. század kezdete a hazai elektrokémia új fellendülését hozza. Sok új kihívás áll a világ és így hazánk elektrokémikusai előtt az elektródfolyamatok atomi szintű jelenségeinek feltárásától nagy teljesítményű kémiai áramforrások létrehozásáig. Ebből következően indokolt az a várakozás, hogy az elektrokémia Magyarországon is nagyobb támogatáshoz jusson. Nem lehet kétséges - e tudományág hazai hagyományát figyelembe véve -, hogy a magyar elektrokémikusok felkészültsége és elkötelezettsége elegendő alap arra, hogy a remélhetőleg nagyobb lehetőségekkel jól fognak élni a hazai és egyetemes tudomány javára.

**Az 1980-1993. között megjelent magyar elektrokémiai tárgyú  
közlemények jegyzéke**

1. Abraham, M.H., Liszi, J.: The calculation of partition coefficients of ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 143 (1981)
2. Abraham, M.H., Liszi, J., Kristóf, E.: The free energy of solvation of ions calculated from various local solvent dielectric constant-distance functions, *Aust. J. Chem.*, **35**, 1273 (1982)
3. Abraham, M.H., Liszi, J., Papp, E.: Structure-making and structure-breaking effects of ions, *J.C.S. Faraday I*, **78** (1982)
4. Abraham, M.H., Matteoli, E., Liszi, J.: Calculation of the thermodynamics of solvation of gaseous univalent ions in water from 273 to 573 K, *J.C.S. Faraday I*, **79**, 2781 (1983)
5. Andrejev, V.N., Horányi, G., Kazarinov, V.E.: Iszledovanyije vzaimosvjázi mezsdu prirodoj organyicseszkovo szoegyinyenyija i jego adszorpíruemosztyu na platine, *Elektrohimija*, **18**, 1305 (1982)
6. Andrejev, V.N., Horányi, G., Sztjepin, V.F.: Nyekatorüje aszobennosztyi vossztanovlenyija aromaticsesszkih szoegyinyenyij na platine, *Elektrohimija*, **21**, 968 (1985)
7. Andrejev, V.N., Horányi, G., Kazarinov, V.E.: Oszobennosztyi primenyenyija koszvennovo metoda radioaktivnüih indikátorov, *Elektrohimija*, **22**, 338 (1986)
8. Arányi, L., Liszi, J.: Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Concentrated Solutions, *Acta Chim. Hung.*, **106**, 325 (1981)
9. Bácskai, J. and Inzelt, G.: Study of the sorption phenomenon accompanying the break-in process of polymer film electrodes using quartz crystal microbalance, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 379-389 (1991)
10. Bácskai, J., Láng, G. and Inzelt, G.: Quartz crystal microbalance response of polymer films with uneven thicknesses coated on the electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **319**, 55-69 (1991)
11. Bácskai, J., Kertész, V., Muzsnay, Cs. és Inzelt, Gy.: Kvarckristály mikromérleg alkalmazása ion- és oldószerszorpció nyomonkövetésére polimerfilm-elektrodok vizsgálatában II. Az oxidáció mértéke és a protonálódás kapcsolata poli(anilin) filmek esetén, *Magyar Kém. Foly.*, **98**, 1 (1992).
12. Bácskai, J., Kertész, V. and Inzelt, G.: An electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of pH and solution composition on the electrochemical behaviour of poly(aniline) films, *Electrochim. Acta*, **38**, 393-397 (1993)



13. Bajnóczy G., Gagyí Pálffy E.: Szerves elektroszintézisek polimer membrán-elektrodok (SPE) alkalmazásával. Magyar Kém. Lapja, **42**, (7-8) 269 (1987)
14. Balassa B.-né, Vértés Gy.: Rozsdamentes acél lyukkorróziós hajlamának elektrokémiai vizsgálata. Fel. és Klim., **15/1**, 20 (1980)
15. Bakos, I., Szabó, S., Nagy, F., Mallát, T., Bodnár, Zs.: Study of the underpotential deposition of germanium onto polycrystalline palladium surfaces. J. Electroanal. Chem., **309**, 293 (1981)
16. Bakos I., Szabó S., Mallát T., Bodnár Zs.: Elektrokémiai germániumadszorpció tanulmányozása polikristályos palládiumfelületen, Magyar Kém. Foly., **93**, 225 (1982)
17. Bakos I., Szabó S., Nagy F., Mallát T.: Palládiumon végbemenő elektrokémiai rézadszorpció tanulmányozása, Magyar Kém. Foly., **96**, 318 (1990)
18. Bakos, I., Szabó, S.: Determination of the surface area of Pd catalysts by underpotential deposition of copper, React. Kin. Catal. Lett., **41**, 53 (1990)
19. Bakos I., Szabó S., Nagy F., Mallát T.: Palládiumon végbemenő elektrokémiai rézadszorpció tanulmányozása, Magyar Kém. Foly., **96**, 318 (1990)
20. Bakos, I., Szabó S., Nagy, F., Mallát, T., Bodnár, Zs.: Study of the underpotential deposition of germanium onto polycrystalline palladium surfaces, J. Electroanal. Chem., **309**, 293 (1991)
21. Bakos, I., Horányi, G.: An experimental study of the relationship between platinization and the shape of the voltammetric curves obtained at Pt/Pt electrodes in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, J. Electroanal. Chem., **332**, 147 (1992)
22. Bakos I., Horányi Gy.: Platinázott platinaelektrodok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, I., Magyar Kém. Foly., **98**, 146 (1992)
23. Bakos I., Szabó S., Mallát T., Bodnár Zs.: Elektrokémiai germániumadszorpció tanulmányozása polikristályos palládiumfelületeken, Magyar Kém. Foly., **98**, 225 (1992)
24. Bakos I., Horányi Gy.: Platinázott platinaelektrodok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, II. Magyar Kém. Foly., **98**, 442 (1992)
25. Bakos, I., Szabó, S.: Study of electrochemical gold adsorption on polycrystalline platinum substrates, J. Electroanal. Chem., **344**, 303 (1993)

26. Bakos, I., Szabó, S.: Study of electrochemical gold adsorption on polycrystalline platinum substrates, *J. Electroanal. Chem.*, **344**, 303 (1993)
27. Bakos, I., Horányi, G., Szabó, S., Rizmayer, E.M.: Electrocatalytic reduction of  $\text{ClO}_4^-$  ions at an electrodeposited Re layer, *J. Electroanal. Chem.*, **359**, 241 (1993)
28. Bakos I., Horányi Gy.: Platinázott platinaelektrodok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, III., *Magyar Kém. Foly.*, **99**, 67 (1993)
29. Bakos, I., Horányi, G.: Study of the relationship between voltammetric behaviour and electrocatalytic activity in the reduction perchlorate ions at platinized platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 383 (1993)
30. Bakos I., Horányi Gy.: Platinázott platinaelektrodok ciklikus voltammetriás viselkedésében tapasztalható látszólag rendhagyó jelenségek, IV. *Magyar Kém. Foly.*, **99**, 182 (1993)
31. Bakos, I., Horányi, G., Szabó, S., Rizmayer, E.M.: Electrocatalytic reduction of perchlorate ions at an electrodeposited Re layer, *J. Electroanal. Chem.*, **359**, 241 (1993)
32. Baranyai, A., Geiger, A., Gartrell-Mills, P.R., Heinzinger, K., McGreevy, R., Pálkás, G., Ruff, I.: Invariants of spherical harmonics as order parameters in liquids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 1335 (1987)
33. Báder I., Sulyok A.: Rézolvadék oldott oxigéntartalmának elektrokémiai úton történő meghatározása, *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat*, **115**, 83 (1982)
34. Báder I., Berecz E.: Kriolitolvadék  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmának mérése szilárd elektrolitos oxigénszondával, *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat*, **119**, 127 (1986)
35. Báder, I., Berecz, E.: Measurement of the dissolved  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of cryolite melt means of oxygen probes with solid electrolyte, I. Theoretical survey. *Publ. Techn. Univ. Heavy Ind. Ser. B. Metallurgy*, **37**, 21 (1987)
36. Báder I., Berecz E., Sulyok A., Makk P.: Rézolvadék oxigéntartalmának mérése szilárd elektrolitos mérőrendszerrel, *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat*, **121**, 517 (1988)
37. Báder, I., Berecz, E.: Measurement of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -content in cryolitic melt by electrochemical method using solid electrolyte. The decomposition voltage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the composition of the anode gas, *Acta Techn. Acad. Sci. Hung.*, **101**, 113 (1988)



38. Báder I., Tompa M.: Mo/MoO<sub>2</sub> referencia-elektrod fém szerkezetek katódos védelméhez. *Korr. Figy.*, **32**, 105 (1992)
39. Báder I., Berecz E.: Kriolitolvadék oldott Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalmának mérése szilárd elektrolitos oxigénszondával. Elméleti áttekintés, *BKL Kohászat*, **119**, 127 (1986)
40. Báder, I., Berecz, E.: Measurement of the dissolved Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cryolite melts by means of oxygen probes with solid electrolyte, I. Theoretical Survey. *Publ. Techn. Univ. Heavy Ind. Ser. Metallurgy*, **37**, (1), 21 (1987)
41. Báder, I., Berecz, E.: Measurement of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-content in cryolitic melt by electrochemical method using solid electrolyte. The decomposition voltage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the composition of the anode gas. *Acta Techn. Hung.*, **101**, (2), 113 (1988)
42. Báder I., Berecz E., Sulyok A., Makk P.: Rézolvadék oldott oxigéntartalmának mérése szilárd elektrolitos mérőmódszerrel. *BKL Kohászat*, **121**, (11) 517 (1988)
43. Bedő, Zs., Berecz, E.: Investigation of binary surfactant systems I. Studies of aqueous sodium-octanoate solutions by activity measurements. *Acta Chim. Hung.*, **103** (2), 199 (1980)
44. Bedő, Zs., Berecz, E.: Investigation of binary surfactant systems II. Studies of sodium-octanoate-heavy water solutions by activity measurements, *Acta Chim. Hung.*, **103**, (2), 217 (1980)
45. Berecz E.: 150 éve született Schenek István, *Kém.Közl.*, **54**, 523 (1980)
46. Berecz E., Balláné Achs M.: Gázhidrátok. Akadémiai Kiadó, Budapest, 287 o., 1980. Elsevier Publ. House, Amsterdam, 2.3. fejezet p. 35-42.
47. Berecz, E., Balla-Achs, M.: Gas hydrates. Akadémiai Kiadó, Budapest, 343, 1985, Elsevier Publ. House, Amsterdam, Chapt. 2.3. p. 33-47.
48. Berecz, E., Hegedűs, B.: Investigation of sodium aluminate solutions by means of method of isothermal evaporation, *Publ. Techn. Univ. Heavy Ind. Miskolc, Ser. B. Metallurgy*, **35** (1-4), 19 (1982)
49. Berecz E., Báder I., Wéberné Kovács É., Horváth J., Szina G.: Al-ötvözetek termodinamikai vizsgálata elektrokémiai módszerrel. Az aluminium raffinálás ötvözeitének vizsgálata, *BKL, Kohászat*, **117**, (9), 413 (1984)
50. Berecz E., Báder I.: A szilárd elektrolitok és alkalmazásuk az elektrokémiai mérés technikában, *Magyar Kém. Lapja* **42**, (7-8), 258 (1987)

51. Berecz, E., Török, T.: Die Löslichkeit von  $\text{LaCl}_3$  in Salzsäure. Vergleichende Untersuchung von gesättigten Metallchlorid-HCl- $\text{H}_2\text{O}$  Systemen, Zsch. f. anorg. allg. Chemie, **583**, 177 (1990)
52. Berecz E.: Kutatás-szervezés az Európai Korrozíós Szövetségben, Korr. Figy., **30**, (1), 3 (1990)
53. Bittó, A., Posta, J., Tomcsányi, L.: About interelement effects of alkaline-earth metal and aluminium in chloride medium in the air/acetylene flame in AAS, Acta Chim. Hung., **127**, 407 (1991)
54. Bockris, J.O'M., Szklarczyk, M., Szűcs, Á.: The electrochemical background to the study of electropharmacology, in "Electropharmacology", G.M. Eckert, F. Gutmann and H. Keyzer editors, CRC Press, Boca Raton, Fla (1990)
55. Bogdanovszkaja, V.A., Horányi, G.: Izucsenyije adszorbicii glicina na zolotom elektrode, Elektrohimija, **25**, 1649 (1989)
56. Borisoglebskii, Yu.V., Kaptay, G., Vetyukov, M.M., Boborin, S.V.: Durability of composite electrodes to be used in electrolytic deposition of aluminium from chloroaluminate melts (in Russian) - Tsvetn. Met. (Moscow), **75**, 1988.
57. Cserei, A., Kuzmann, E., Hajdú, F., Pöpl, L., Láng, Gy., Vértes, A., Kiss, L., Novochatskii, I.A., Usatyuk, I.A.: Phase Analysis of  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{19}\text{P}_{19}$  amorphous alloys, quenched from different malt temperatures, by Mössbauer spectroscopy, Acta Chimica Hung., **129**, 469 (1992)
58. Chambers, J. Q., Inzelt, G.: Temperature dependence of the voltammetric response of thin electroactive polymer films, Anal. Chem., **57**, 1117 (1985)
59. Day, R.W., Inzelt, G., Kinstle, J.F. and Chambers, J.Q.: Tetracyanoquinodimethane-modified electrodes, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6804 (1982)
60. Dévay, J., Szvitacs, I., Mészáros, L.: Potentiostatic double pulse method for the study of the kinetics of rapid electrode processes. Acta Chim. Hung., **109**, 331 (1982)
61. Dorgai Cs., Tomcsányi L.: Izopolikromátok képződésének vizsgálata  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$  rendszerben viszkozitás és törésmutató mérések alapján, Magyar Kém. Foly., **96**, 538 (1990)
62. Dorgai Cs., Tomcsányi, L.: Elektrokémiai krómleválasztás mechanizmusa kénsavas krómozófürdőben, Magyar Kém. Foly., **98**, 63 (1993)
63. Dunsch, L., Inzelt, G., Horányi, G., Lubert, K.-H.: Radiotracer evidence proving the embedding of  $\text{Cl}^-$  ions into glassy carbon electrodes, J. Electroanal. Chem., **260**, 495 (1989)

64. Dunsch, L., Inzelt, G., Horányi, G., Lubert, K.-H.: Electrochemical studies of polymeric carbons, II. Surface layer formation on glassy carbon electrodes in chloride solutions as studied by radiotracer techniques, *Isotopenpraxis*, **26**, 343 (1990)
65. Emons, H.H., Pollmer, K., Kabisch, G., Kálmán, E.: The solvation of aluminium<sup>3+</sup> in methanol-water mixtures a Raman spectroscopy study, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **266**, 553 (1985)
66. Fagioli, F., Garai, T., Dondi, F.: Statistical evaluation of second harmonic A.C. polarographic data, *Hung. Sci. Instr.*, **56**, 11 (1983)
67. Farkas J., Kiss L., Fóti Á., Házi J.: A forgó gyűrűs korongelektrod digitális szimulációs modellje, *Magy. Kém. Foly.*, **86**, 256 (1980); *Acta Chim. Hung.*, **104**, 405 (1980)
68. Farkas J., Dobos L., Kovács P., Kiss L.: Bipotenciosztát alkalmazása a forgó, gyűrűs korongelektrodos vizsgálati módszernél, *Magy. Kém. Foly.* **87**, 289 (1981); *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **108**, 125 (1981)
69. Francis, C. V., Joó, P., Chambers, J. Q.: Electrochemistry of polyurethanes containing tetracyano-quinodimethane units in the polymer backbone, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6315 (1987)
70. Frignani, A., Tassinari, M., Mészáros, L., Trabaneli, G.: The use of electrochemical spectroscopy to study ARMCO iron corrosion in acidic solution inhibited by quaternary ammonium compounds. *Corrosion Sci.*, **32**, 903 (1991)
71. Gagyí Pálffy, E., Prépostffy, E., Korányi, G.: Electrosynthesis of glyoxylic acid. *Periodica Polytechnica, Chem. Eng.*, **29**, (2) 95 (1985)
72. Garai T., Mészáros L.: A cellaellenállás hatása a váltóáramú polarográfiában. *Magyar Kém. Foly.*, **87**, 63 (1981)
73. Garai, T., Mészáros, L.: The effect of cell resistance in a.c. polarography. *Acta Chim. Hung.*, **107**, 35 (1981)
74. Garai T., Bitay K.-né, Molnár F.: Szulfid, szulfít és tioszulfát egymás melletti meghatározása coulometriás módszerrel, *Magyar Kém. Foly.*, **88**, 217 (1982)
75. Garai, T., Mészáros, L., Janáczik, F.: An impedance test of the performance of primers, *Materials Chemistry*, **7**, 195 (1982)
76. Garai, T.: Electro-deposition of aluminium in non-aqueous solvents, *Materials Chemistry and Phys.*, **8**, 399 (1983)

77. Garai T., Daróczy I., Nádudvary I., Vasanits D., Szűcs M.: Illékony tiolok meghatározása földgázban és városi gázban, hordozható potenciometrikus mérőkészülékkel, Magyar Kém. Foly., **89**, 186 (1983)
78. Garai T., Szepesvári I., Gutti Zs.: Váltóáramú ciklikus voltammetria reverzibilis elektródreakció esetén, Magyar Kém. Foly., **89**, 241 (1983)
79. Garai, T., Daróczy, I., Nádudvary, I., Vasanits, D., Szűcs, M.: Determination of volatile thiols in natural gas and city gas with a portable potentiometric instrument, Acta Chim. Hung., **115**, 173 (1983)
80. Garai, T., Szepesvári, I., Gutti, Zs.: Linear sweep and cyclic A.C. voltammetry - reversible electrode reactions, Acta Chim. Hung., **115**, 137 (1983)
81. Garai T.: Aluminium elektrolitikus leválasztása nem vizes oldószerekben. Kém. Közl., **61**, 153 (1984)
82. Garai T., Mészáros L., Locatelli C., Fagioli F.: Intermodulációs váltóáramú polarográfia analitikai alkalmazása, Magyar Kém. Foly., **91**, 337 (1985)
83. Garai, T., Mészáros, L., Locatelli, C., Fagioli, F.: Analytical application of intermodulation A.C. polarography, Annali di Chimica, **75**, 359 (1985)
84. Garai T., Nagy Z., Fagioli F., Locatelli C.: A differenciálimpulzus polarográfia és a váltóáramú polarográfia elválasztó képessége. Magyar Kém. Foly., **92**, 130 (1986)
85. Garai, T., Nagy, Z., Fagioli, F., Locatelli, C.: Resolution of differential pulse polarography comparison with A.C. polarographic techniques, Analytical Sciences, **2**, 15 (1986)
86. Garai, T., Mészáros, L., Bartalits, L., Locatelli, C., Fagioli, F.: Theory of potentiometric stripping analysis in the case of reversible and quasi-reversible electrode reactions, Electroanalysis, **3**, 955 (1991)
87. Garai, T., Nagy, Z., Mészáros, L., Bartalits, L., Locatelli, C., Faggioli, F.: Theory of derivative and differential potentiometric stripping analysis and stripping chronopotentiometry, Electroanalysis, **4**, 899 (1992)
88. Garai, T., Bartalits, L., Locatelli, C., Faggioli, F.: Theory and application of differential potentiometric stripping analysis, Anal. Proc. (London), **29**, 344 (1992)
89. Giannakaros, G., Szám, Á., Liszi, J.: Static relative permittivities of suspensions, Acta Chim. Hung., **125**, 595 (1988)
90. Gyulánszky M., Horváth J., Berecz E., Bedő Zs., Török T.I.: Szulfidkorróziós jelenségek a csapágygyártásban, Korr. Figy., **XXXI**, (2), 45 (1991)



91. Haklik, L., Kovács, P., Kálmán, E.: Faraday-cage system developed for the centering rotating sector and for radiation intensity measurements, *J. Microsc. Spectr. Electron*, **5**, 333 (1980)
92. Haklik L., Kovács P., Virágh T.: A termovíziós technika alkalmazási lehetőségei korróziós problémák vizsgálatában, III. Adatgyűjtő módszer, *Korr. Figy.*, **XXI**, 6, 141 (1981)
93. Halász, D., Szűcs, Á., Visy, Cs., Novák, M.: Chloride ion oxidation on various Pt surfaces in presence of adsorbing organic substances, *React. Kin. Catal. Lett.*, **48**, 143 (1992)
94. Halász, D., Visy, Cs., Szűcs, Á., Novák, M.: Bromide ion oxidation on various Pt surfaces, *React. Kin. Catal. Lett.*, **48**, 177 (1992)
95. Hasko F.: Sugártechnológiák a felületvédelemben. *Korr. Figy.*, **28**, 20 (1988)
96. Hasko F.: Statisztikai módszerek alkalmazása bevonatok rétegvastagság mérésekor. *Anyagvizsg. Lapja*, **2**, 122 (1992)
97. Hawlicka, E., Pálincás, G., Heinzinger, K.: A molecular dynamics study of liquid methanol with a flexible six-site model, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 255 (1989)
98. Hegedűs, B., Berecz, E.: Investigation of dielectric properties in sodium aluminate solutions by microwave method, *NME Publ. Techn. Univ. Heavy Ind., Miskolc. Ser. B. Metallurgy*, **35**, (1-4) 39 (1982)
99. Heinzinger, K., Pálincás, G.: Computer simulation of ion-solvent systems in: *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, **38**, The chemical physics of solvation. Part A. Theory of solvation, 313 (Eds R.R. Dogonadze, E. Kálmán, A. Kornyshev, J. Ulstrup) Elsevier, Amsterdam (1985)
100. Heinzinger, K., Pálincás, G.: Interactions of water in ionic hydrates in: *Interactions of water in ionic and nonionic hydrates*, 1-22, ed: K. Kleeberg, Springer, Berlin-Heidelberg (1987)
101. Horányi, G., Inzelt, G., Torkos, K.: The electrochemical reactions of 2,3-butanedione-(biacetyl) and 2,3-butanediol at platinized platinum electrode in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **106**, 305 (1980)
102. Horányi, G., Inzelt, G., Torkos, K.: Electrochemical reduction of 2,4-pentanedione (acetylacetone) and 2,5-hexanedione (acetylacetone) at platinized platinum electrode in acid media, *J. Electroanal. Chem.*, **106**, 319 (1980)
103. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Inzelt, G.: Study of the adsorption of succinic acid on platinized platinum electrode by radiotracer method, *Israel J. Chem.*, **18**, 136 (1979)

104. Horányi, G.: Recent developments in the application of the radiotracer method to the investigation of adsorption and electrocatalytic phenomena, *Electrochim. Acta*, **25**, 43 (1980)
105. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Novel evidence for the selective behaviour of tungsten carbide in liquid phase heterogeneous catalytic hydrogenation, *React. Kin. Catal. Lett.*, **13** 21 (1980)
106. Horányi, Gy., Inzelt, Gy.: Radiochemiczne badania adsorpcji jonow chlorkowych w trakcie elektrootleniania zwiasków organicznych na platynowej elektrodzie platynowanej. *Materiały IV Sympozjum Sekcji Elektrochemicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Jablonna 22-24 sierpnia 1977*, 127 (1980)
107. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Inzelt, G.: Study of the electrochemical behaviour of alloxan and dialluric acid at platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **110**, 319 (1980)
108. Horányi, G., Inzelt, G., Torkos, K.: Electrochemical reduction of oxocompounds and reductive cleavage of specially situated C-OH bonds at platinized platinum electrodes in acid media, *Annales Univ. Sci. Budapest R. Eötvös Sec. Chim.* **15**, 55 (1979)
109. Horányi Gy., Inzelt Gy., Torkos K.: Oxo és különleges helyzetű C-OH csoportok elektroredukciós átalakítása -CH<sub>2</sub>-csoportokká platinázott platinaelektrodon, I. Oxovegyületek elektroredukciója, *Kém. Közl.*, **54**, 141 (1980)
110. Horányi Gy., Inzelt Gy., Torkos K.: Oxo és különleges helyzetű C-OH csoportok elektroredukciós átalakítása -CH<sub>2</sub>-csoportokká platinázott platinaelektrodon, II. Különleges helyzetű C-OH kötések redukív hasítása, *Kém. Közl.*, **54**, 163 (1980)
111. Horányi, G., Torkos, K.: Effect of chemisorbed methanol on the rate and selectivity of electroreduction processes at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 279 (1980)
112. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Study of the adsorption of propionic acid on a platinized platinum electrode by a tracer method, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 373 (1980)
113. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Formation of ethane during the electroreduction of acetonitrile at a platinized platinum electrode. A special feature in diluted aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **113**, 305 (1980)

114. Horányi Gy., Rizmayer M-né: Acetonitril adszorpciójának és elektroredukciójának vizsgálata nyomjelzős módszerrel platinázott platinaelektrodon, Magyar Kém. Foly., **86**, 492 (1980)
115. Horányi, G.: On the electrochemical behaviour of pyruvic and lactic acids at a platinized platinum electrode in acid medium, J. Electroanal. Chem., **117**, 131 (1981)
116. Horányi, G., Inzelt, G.: Indirect electrochemical transformation of simple secondary alcohols into hydrocarbons on a platinized platinum electrode, Annales Univ. Sci. Budapest, R. Eötvös Sect. Chim., **16**, 47 (1980)
117. Horányi, G., Torkos, K.: Electrochemical behaviour of 1,2-propanediol and methylglyoxal at a platinized platinum electrode in acidic media, J. Electroanal. Chem., **125**, 105 (1981)
118. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Study of the adsorption of malonic acid on a platinized platinum electrode by a tracer method, J. Electroanal. Chem., **125**, 219 (1981)
119. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Investigation of the adsorption and electroreduction of acetonitrile by tracer method on platinized platinum electrode, Acta Chim. Hung., **106**, 335 (1981)
120. Horányi, G.: Vlijanyije faktora serohovatosztyi platinirovannogo platinobogo elektroda na opregyelenyije poverhnosztnoj koncentracii adszorbirovannüh csasztic radioizotopnüm metodom, Elektrohimiya, **17**, 949 (1981)
121. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Catalytic activity of a tungsten carbide electrocatalyst in the reduction of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  and  $\text{NH}_2\text{OH}$  by molecular hydrogen. J. Electroanal. Chem., **132**, 119 (1982)
122. Horányi, G., Kazarinov, V.E., Andreev, V.N.: Indirect radiotracer study of the adsorption of organic compounds at platinized platinum electrodes, J. Electroanal. Chem., **133**, 333 (1982)
123. Horányi, G., Torkos, K.: Electrocatalytic reduction of simple  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aliphatic carbonyl compounds on a platinized platinum electrode in acid media. Formation of hydrocarbons from acrolein and crotonaldehyde, J. Electroanal. Chem., **136**, 301 (1982)
124. Horányi, G., Andrejev, V.N., Kazarinov, V.E.: Rol sztrukturü elektroliticeszskih oszadkov pri izucsenyii ih adszorbcionnüh szvojsztv, Elektrohimiya, **18**, 998 (1982)

125. Horányi, G., Andrejev, V.N.: Iszledovanyije vzaimogyejsztvii mezsdu prirodnoj organicseszkovo szoegyinyenyija i evo adszorbcionnoj szposzobnosztu na platine, *Elektrohimija*, **18**, 1209 (1982)
126. Horányi, G., Torkos, K.: Electrocatalytic reduction of some halogenated derivatives of methane and acetic acid at a platinized platinum electrode in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 329 (1982)
127. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Role of adsorption phenomena in the electrocatalytic reduction of nitric acid at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 347 (1982)
128. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Role of inhibition by anion adsorption in oscillatory phenomena produced in the course of electrocatalytic reduction of nitric acid at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **143**, 323 (1983)
129. Horányi, G., Kazarinov, V.E., Vassiliev, Yu.B., Andreev, V.N.: Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes, II. Electrocatalytic transformations under steady experimental conditions at a platinized platinum electrode in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 263 (1983)
130. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Joó, P.: Radiotracer study of adsorption phenomena on copper electrodes. Study of the adsorption of chloride ions and thiourea on "copperized" electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 221 (1983)
131. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Joó, P.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HSO}_4^-$  ions on a porous gold electrode and on underpotential deposited metals on gold, *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 211 (1983)
132. Horányi Gy.: Egyszerű alkoholok elektrokatalitikus oxidációja nemesfém elektródokon, *Kém. Közl.*, **58**, 491 (1982)
133. Horányi, G., Torkos, K.: Study of the electrocatalytic reduction of allyl chloride and chloral hydrate at a platinized platinum electrode in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 181 (1983)
134. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Joó, P.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{HSO}_4^-$  ions on a "copperized" electrode and on underpotential deposited cadmium on copper in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 281 (1983)
135. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer and electrochemical study of the adsorption and electrocatalytic oxidation of glycerol at a platinized platinum electrode, *Acta Chem. Scandinavica*, **B37**, 451 (1983)



136. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Joó, P.: Radiotracer study of adsorption phenomena on copper electrodes. Adsorption of aliphatic acids on "copperized" electrodes, J. Electroanal. Chem., **159**, 195 (1983)
137. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Indirect radiotracer study of the electrosorption of  $\text{OH}^-$  ions and the formation of the oxide layer on gold electrodes. A study of the induced adsorption of labelled  $\text{Ca}^{2+}$  ions, J. Electroanal. Chem., **165**, 279 (1984)
138. Horányi, E., Rizmayer, E.M., Kónya, J.: Radiotracer study of anion adsorption at silver electrodes in acidic medium, J. Electroanal. Chem., **176**, 339 (1984)
139. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Study of the adsorption of phosphoric acid on copper and gold electrodes by a radiotracer method, J. Electroanal. Chem., **176** 349 (1984)
140. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of adsorption phenomena at nickel electrodes in acidic medium, J. Electroanal. Chem., **180**, 97 (1984)
141. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: A study of the adsorption of chloride ions at ruthenium electrodes, J. Electroanal. Chem., **181**, 199 (1984)
142. Horányi Gy.: Elektrokatalitikus folyamatok során fellépő galvanosztatis és nyitott áramkörű potenciáloszcillációk keletkezésének egyes kérdései, Kém. Közl., **61**, 255 (1984)
143. Horányi, G.: Simultaneous electrochemical and radiotracer study of electrode processes and adsorption phenomena on metal electrodes. In Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe Moderne Probleme der physikalischen Chem., 37 (1985)
144. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Electrocatalytic oxidation of tetrahydrofuran at a platinized platinum electrode in aqueous acidic medium, Electrochim. Acta, **30**, 767 (1985)
145. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{Cl}^-$  ions in the course of monolayer oxide film formation at platinized platinum electrodes, Electrochim. Acta, **30**, 923 (1985)
146. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Electrocatalytic reduction of  $\text{NO}$ , and  $\text{NO}_3^-$  ions at a platinized platinum electrode in alkaline medium, J. Electroanal. Chem., **188**, 265 (1985)
147. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Indirect radiotracer study of the adsorption of  $\text{NO}_3^-$  ions at a platinized platinum electrode in acidic medium, J. Electroanal. Chem., **188**, 273 (1985)

148. Horányi, G.: Comments on the electrochemical behavior of small metal particles, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2967 (1985)
149. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Electrocatalytic oxidation of pentaerythrite and tris-(hydroxy-methyl)-methylamine at a platinized platinum electrode in acidic media, *Electrochim. Acta*, **30**, 1335 (1985)
150. Horányi, G., Andrejev, V.N.: Elektrokataliticeszkoje vosztanovlenyije aliciklicseszkih ketonov, *Elektrohimija*, **21**, 1104 (1985)
151. Horányi, G., Andrejev, V.N., Kazarinov, V.E.: Iszledovanyije adszorpcii organicseszkih szoegyinyenyij na zolote metodom radioaktivnüh indikátorov, *Elektrohimija*, **21**, 1363 (1985)
152. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: A radiotracer study of the adsorption of  $\text{Cl}^-$  ions on rhodized electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 379 (1986)
153. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: The influence of amino acids on electrocatalytic reactions occurring at a platinized platinum electrode in alkaline medium. Radiotracer study of the chemisorption of glycine, *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 393 (1986)
154. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Mobility of phenylacetic acid adsorbed on platinum and rhodium electrodes, *Electrochim. Acta*, **31**, 401 (1986)
155. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of sulphuric acid on rhodized electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 187 (1986)
156. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{H}_2\text{S}$  at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 297 (1986)
157. Horányi, G., Veres, A.: A radiotracer study of the adsorption of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at ruthenium electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 259 (1986)
158. Horányi, G.: Electrocatalytic reductive splitting of  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}-\text{OH}$  bonds at platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, **31**, 1095 (1986)
159. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{CN}^-$  ions and simultaneous adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CN}^-$  ions at a platinized platinum electrode in alkaline medium. Novel experimental evidence for cation adsorption induced by strongly chemisorbed anions, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 369 (1986)
160. Horányi, G., Vértes, G.: Radiotracer study of the underpotential formation of a silver suslfide monolayer on silver electrodes in alkaline medium, *Electrochim. Acta*, **31**, 1663 (1986)

161. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of DL- $\alpha$ -alanine and  $\gamma$ -amino-butyric acid at a platinized platinum electrode, *Electrochim. Acta*, **32**, 433 (1987)
162. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: A coupled voltammetric and radiometric (voltradiometric) study of the simultaneous adsorption of hydrogen and anions at platinized platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **218** 337 (1987)
163. Horányi Gy., Torkos K.: Szén-klór kötés elektrokatalitikus redukció hasítása platinázott platinaelektrodon, *Kém. Közl.*, **63**, 281 (1985)
164. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of pimelic acid at a platinized platinum electrode, *Electrochim. Acta*, **32**, 1057 (1987)
165. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Reinvestigation of the potential dependence of the adsorption of acetic acid on platinum electrodes by a radiotracer method, *J. Electroanal. Chem.*, **227**, 223 (1987)
166. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of 2-naphthoic acid at a platinized platinum electrode, *Electrochim. Acta*, **33**, 113 (1988)
167. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of DL-asparaginic acid at a platinized platinum electrode, *Revue Roumaine de Chimie*, **32**, 913 (1987)
168. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of taurine at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 343 (1988)
169. Horányi, G., Inzelt, G.: Anion-involvement in electrochemical transformations of polyaniline. A radiotracer study, *Electrochim. Acta*, **33**, 947 (1988)
170. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions a platinized platinum electrode in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 411 (1988)
171. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Induced adsorption of cations by  $-\text{SO}_3\text{H}$  and  $-\text{COOH}$  groups anchored to the surface of a platinized platinum electrode. A radiotracer study, *Electrochim. Acta*, **33**, 1161 (1988)
172. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the strong chemisorption of methylamine in alkaline medium at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 403 (1988)
173. Horányi, G., Inzelt, G.: Application of radiotracer methods to the study of the formation and behaviour of polymer film electrodes. Investigation of the formation and overoxidation of labelled polyaniline films, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 311 (1988)

174. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Induced adsorption of  $^{45}\text{Ca}$  labelled  $\text{Ca}^{2+}$  ions. A tool for the indirect radiotracer study of the adsorption of some organic acids at platinized platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, **34**, 197 (1989)
175. Horányi Gy.: A fizikai-kémiai definíciók és jelölések. Határfelületi fázisok elektromosan vezető fázisok között, *Magyar Kém. Foly.*, **94**, 535 (1988)
176. Horányi Gy.: A fizikai-kémiai definíciók és jelölések. Az abszolút elektródpotenciál: A fogalom értelmezése, *Magyar Kém. Foly.*, **94**, 553 (1988)
177. Horányi Gy.: A fázisok elektromos potenciáljától a cellareakció potenciáljáig. Kísérlet egy egységes szemlélet- és tárgyalásmód kialakítására, *Magyar Kém. Foly.*, **94**, 564 (1988)
178. Horányi Gy.: Levél a szerkesztőhöz. A Fleischmann-Pons kísérlet kérdőjelei, *Magyar Kém. Foly.*, **95**, 140 (1989)
179. Horányi, G.: Some doubts about the occurrence of electrochemically induced nuclear fusion of deuterium, *Electrochim. Acta*, **34**, 889 (1989)
180. Horányi, G., Inzelt, G.: In situ radiotracer study of the formation and behaviour of polyaniline film electrodes using labelled aniline, *J. Electroanal. Chem.*, **264**, 259 (1989)
181. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of butylamine at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **264**, 273 (1989)
182. Horányi, G.: New trends in the radiotracer study of electrosorption phenomena, *B. Electrochem.*, **5**, 235 (1989)
183. Horányi Gy.: Újabb irányok az elektroszorpciós folyamatok nyomjelzős vizsgálatában, I. Metodikai kérdések és a módszer alkalmazási körének bővülésével kapcsolatos eredmények, *Kém. Közl.*, **69**, 247 (1989)
184. Horányi, G.: Some basic electrochemistry and the cold nuclear fusion of deuterium, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **137**, 23 (1989)
185. Horányi, G.: Radiotracer study of the adsorption of ethanolamine at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 195 (1989)
186. Horányi Gy.: A cellareakció potenciáljának sajátos értelmezése ideálisan polarizálható elektródok esetén, *Magyar Kém. Foly.*, **95**, 439 (1989)
187. Horányi Gy.: A fizikai-kémiai definíciók és jelölések. Az elektrokémiai korrózió, *Magyar Kém. Foly.*, **95**, 443 (1989)



188. Horányi Gy.: Nehézségek, problémák az elektrokémiai korrózióval kapcsolatos fogalmak definíciója körül, Magyar Kém. Foly., **95**, 449 (1989)
189. Horányi, G., Rizmayer, E.M.: Radiotracer study of the adsorption of ethylenediamine at a platinized platinum electrode, *Electrochim. Acta*, **35**, 111 (1990)
190. Horányi, G.: Radiotracer study of the potential dependence of the adsorption of L-methionine at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 425 (1990)
191. Horányi, G., Inzelt, G., Kulesza, P.J.: Radiotracer study of metal hexacyanometalate film. Sorption of  $\text{Ca}^{2+}$  ions into cupric hexacyanoferrate films, *Electrochim. Acta*, **35**, 811 (1990)
192. Horányi, G.: Adsorption of primary amino compounds at platinum electrodes. (A survey of radiotracer studies.) Review article, *Electrochim. Acta*, **35**, 919 (1990)
193. Horányi, G.: A radiotracer study of the adsorption and electrocatalytic reduction of nicotinic acid at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **284**, 481 (1990)
194. Horányi Gy.: Elektrokatalízis. A Kémia Újabb Eredményei, **71**, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
195. Horányi, G.: Radiotracer methods at different levels of interpretation and understanding of electrosorption and electrocatalytic phenomena, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 164C, 775 (1990)
196. Horányi, G., Wieckowski, A.: Radiotracer study of adsorption of  $\text{HSO}_4^-$  ions induced by  $\text{Cd}^{2+}$  adatoms at a smooth polycrystalline platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **294**, 267 (1990)
197. Horányi Gy.: Egy téves modell szerepe a fizikai-kémia és az elektrokémia kialakulásában, *Kém. Közl.*, **71**, 73 (1990)
198. Horányi, G.: A direct and indirect radiotracer study of the adsorption of serine at a platinized platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **304**, 211 (1991)
199. Horányi, G.: An interesting adsorption phenomenon during the reduction of chromium(VI) ions on gold, *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 287 (1991)
200. Horányi, G.: Induced cation adsorption on platinum and modified platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, **36**, 1453 (1991)

201. Horányi, G., Orlov, S.B.: Radiotracer study of the adsorption of amino compounds at a smooth gold electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **309**, 239 (1991)
202. Horányi, G.: On the detection limit of the in-situ radiotracer adsorption technique. Comment on the paper by M. Gamboa-Aldeco and M. Szklarczyk, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 423 (1991)
203. Horányi Gy.: A magyar kémiai nevezéktan és helyesírás, valamint a IUPAC-ajánlások adaptálásának harminc éve, *Magyar Kém. Foly.*, **97**, 471 (1991)
204. Horányi, G.: Comment on "Characterization of the hydrogenation process of allyl alcohol at a Pt electrode using a double galvanostatic pulse technique", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 434 (1991), *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3522 (1991)
205. Horányi, G., Bakos, I.: Voltammetric evidence proving the electrocatalytic reduction of  $\text{ClO}_4^-$  ions at platinized and palladized surfaces, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 139 (1992)
206. Horányi, G., Bakos, I., Szabó, S., Rizmayer, E.M.: New observations in the field of the electrochemistry of technetium and rhenium: electrocatalytic reduction of  $\text{ClO}_4^-$  ions at electrosorbed and electrodeposited Tc and Re layers in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **337**, 365 (1992)
207. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Simon, E.P., Szammer, J.: Radiotracer study of the electrosorption of a simple peptide molecule on gold and platinized platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **323**, 329 (1992)
208. Horányi, G., Rizmayer, E.M., Simon, E.P., Szammer, J.: Radiotracer study of the adsorption of a tripeptide on a smooth gold electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **328**, 311 (1992)
209. Horányi, G., Bakos, I.: Experimental evidence demonstrating the occurrence of reduction processes of  $\text{ClO}_4^-$  ions in an acid medium at platinized platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **331**, 727 (1992)
210. Horányi, G.: Radiotracer study of the adsorption of C-14 labelled D-glucose at a platinized platinum electrode in acid medium, *Electrochim. Acta*, **37**, 2443 (1992)
211. Horányi, G., Bakos, I., Szabó, E.M.: New observations in the field of the electrochemistry of technetium and rhenium: electrocatalytic reduction of  $\text{ClO}_4^-$  ions at electrosorbed and electrodeposited Tc and Re layers in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **337**, 365 (1992)

212. Horányi, G.: Radiotracer study of anion adsorption in the course of oxidation of D-glucose at a platinized platinum electrode in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **344**, 335 (1993)
213. Horányi, G., Bakos, I.: Combined radiometric and electrochemical study of the behaviour of Tc(VII) ions at gold and platinized surfaces in acidic media, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 547 (1993)
214. Horányi, G.: In situ study of the formation of thin layers on electrodes by means of  $\beta$ -radiation backscattering, (A new version of the "thin foil" radiotracer method) *J. Electroanal. Chem.*, **354**, 319 (1993)
215. Horányi, G., Vértés, G.: Radiotracer study of the underpotential formation of a silver sulphide monolayer on silver electrodes in alkaline medium, *Electrochim. Acta*, **31**, 1663 (1986)
216. Horányi, T.S., Takács, M.: Application of a modified version of the streaming method for the determination of the PZC of liquid gallium, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 83 (1986)
217. Horváth, T., Kálmán, E., Eke, A., Németh, B.: Új inhibitor kompozíció acélfelületek védelmére savas közegben, *Korr. Figy.*, **XXIX**, 9 (1989)
218. Horváth T., Kálmán E.: Új szilárdfázisú adalékolt vízkőoldó kompozíció, *Korr. Figy.*, **XXXII**, 69 (1992)
219. Horváth T., Kálmán E., Kutsán Gy., Rauscher A.: Aminofoszonsavak korróziós inhibíciós hatása szénacélon sósavas közegben, *Magyar Kém. Foly.*, **98**, 1 (1992)
220. Ifandi, M., Szabó, S., Nagy, F.: Isszledoványije adszorcpii renyija na platinirovannom platinovom elektrode v rasztvore hlornoj kiszlotü, *Elektrohimija*, **18**, 1205 (1982)
221. Inzelt, G. and Szetey, E.: Oxidation of oxalic acid on a platinum electrode, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **107**, 269-284 (1981)
222. Inzelt, Gy. és Szetey, Z-né: Oxálsav oxidációja platinaelektrodon, *Magyar Kém. Foly.*, **87**, 145-152 (1981)
223. Inzelt, G., Day, R.W., Kinstle, J.F. and Chambers, J.Q.: Electrochemistry and electron spin resonance of tetracyanoquinodimethane modified electrodes, Evidence for mixed-valence radical anions in the reduction process, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4592-4598 (1983)
224. Inzelt, G., Chambers, J.Q. and Kaufman F.B.: Electrochemistry of tetrathiafulvalene polymers, Electron spin resonance of polymer film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 443-448 (1983)

225. Inzelt, G., Day, R.W., Kinstle, J.F. and Chambers, J.Q.: Spectroelectrochemistry of tetracyanoquinodimethane modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 147-161 (1984)
226. Inzelt, G., Chambers, J.Q., Kinstle, J.F., Day, R.W.: Protonation equilibria and charge transport in electroactive tetracyanoquinodimethane polymer films, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3396-3401 (1984)
227. Inzelt, G., Chambers, J.Q., Kinstle, J.F., Day, R.W., Lange, M.A.: Metal substrate effects on pH response of tetracyanoquinodimethane-modified electrodes, *Anal. Chem.*, **56**, 301-302 (1984)
228. Inzelt, Gy.: Módosított elektródok, *Kém. Közl.*, **62**, 163-188 (1984)
229. Inzelt, G., Farkas, J. and Dobos, L.: Compensation of ohmic voltage drop on modified polymer film electrodes, *Acta Chim. Hung.*, **120**, 73-78 (1985)
230. Inzelt Gy., Farkas, J. és Dobos, L.: Az ohmikus potenciálesés kompenzálása módosított polimerfilmelektrodok esetén, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **91**, 69-72 (1985)
231. Inzelt, G.: The influence of the experimental conditions on the cyclic voltammetric response to multilayer surface modified electrodes I. *Acta Chim. Hung.*, **122**, 187-202 (1986)
232. Inzelt Gy.: A töltéstranszportot befolyásoló kísérleti körülmények hatása többrétegű módosított felületű elektródok ciklikus voltammetriás válaszfüggvényére I. A rétegvastagság, a hőmérséklet és a polarizációsebesség hatásának vizsgálata, *Magyar Kém. Foly.*, **91**, 499-506 (1985)
233. Inzelt Gy.: Polimer film elektródok, mint új típusú elektrooptikai kijelzők, *Magyar Kém. Lapja*, **XLI**, 24-28 (1986)
234. Inzelt, G., Chambers, J.Q., Day, R.W.: Effect of quinolinium salts on the behaviour of tetracyanoquinodimethane polymer film electrode, *Acta Chim. Hung.*, **123**, 137-143 (1986)
235. Inzelt Gy., J.Q. Chambers, R.W. Day: Kinolínium sók hatása tetracián-kinodimetán polimerfilm elektród viselkedésére, *Magyar Kém. Foly.*, **92**, 26-29 (1986)
236. Inzelt, G., Horányi, G.: Combined cyclic voltammetric and radiometric study of polymer film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 405-410 (1986)
237. Inzelt, G., Chambers, J.Q., Bácskai, J., Day, R.W.: The effect of the counter ion concentration on the electrochemistry of tetracyanoquinodimethane polymer film electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 301-314 (1986)



238. Inzelt, G.: Comments on the paper of L. Roullier, E. Waldner, E. Laviron: "Electrodes modified by a thick deposit of an organic compound" *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1121 (1985), *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1519-1521 (1986)
239. Inzelt, G., Szabó, L.: The effect of the nature and the concentration of counter ions on the electrochemistry of poly(vinylferrocene) polymer film electrodes, *Electrochim. Acta*, **31**, 1381-1387 (1986)
240. Inzelt, G., Horányi, G., Chambers, J.Q., Day, R.W.: Combined electrochemical and radiotracer (cyclic voltammetric) study of the motion of counter ions in tetracyanoquinodimethane modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 297-306 (1987)
241. Inzelt, G., Horányi, G., Chambers, J.Q.: Radiotracer study of the sorption of counter- and co-ions in tetracyanoquinodimethane and poly(vinylferrocene) modified electrodes, *Electrochim. Acta*, **32**, 757-763 (1987)
242. Inzelt, G., Bácskai J.: Influence of experimental conditions on the cyclic voltammetric response to multilayer surface modified electrodes II. Effect of counter ion concentrations, temperature and sweep rate, *Acta Chim. Sci. Hung.*, **125**, 75-91 (1988)
243. Inzelt Gy., Bácskai J.: A töltéstranszportot befolyásoló kísérleti körülmények hatása többretegű módosított felületű elektródok ciklikus voltammetriás válaszfüggvényére II. Az ellenion koncentráció, a hőmérséklet és a polarizációsebesség hatása, *Magyar Kém. Foly.*, **93**, 8-16 (1987)
244. Inzelt Gy.: Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) polymer film electrodes "Polimermodifizierte Elektroden" ed. L. Dunsch, Dresden, Adw. 1987. 77-106 old.
245. Inzelt, G., Fekete, E., Szabó, L.: Determination of charge-transport diffusion coefficient in chemically modified electrodes by potential step chronoamperometry, *Acta Chim. Hung.*, **125**, 435-450 (1988)
246. Inzelt, Gy., Fekete, É., Szabó, L.: A töltéstranszport sebességének meghatározása potenciálimpulzus kronoamperometriás módszer segítségével kémiaailag módosított elektródok esetén, *Magyar Kém. Foly.*, **93**, 207-214 (1987)
247. Inzelt, G., Horányi, G.: Combined electrochemical and radiotracer study of anion sorption from aqueous solution into polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.*, **230**, 257-265 (1987)
248. Inzelt, G., Szabó, L.: Blend of redox polymers on electrodes. Effect of film composition on the charge transport rate, *Acta Chim. Hung.*, **126**, 67-80 (1989)

249. Inzelt Gy., Szabó L.: Polimerfilm elektródok redoxipolimerek keverékéből. A film összetételének hatása a töltéstranszport sebességére, Magyar Kémiai Folyóirat, **93**, 512-519 (1987)
250. Inzelt Gy.: Tetracián-kinodimetán elektród, Kém. Közl., **67**, 175-198 (1987-88)
251. Inzelt, G., Szabó, L., Chambers, J.Q. and Day, R.W.: Cyclic voltammetric and potentiometric behaviour of tetracyanoquinodimethane polymer film electrodes. Effect of the nature and the concentration of the supporting electrolyte, J. Electroanal. Chem., **242**, 265-275 (1988)
252. Inzelt, G.: Effect of the nature and concentration of the supporting electrolyte on the behaviour of  $\text{Ni}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II/III}}/\text{CN}/6]^{2-/-}$  electrodes in cyclic voltammetric and potentiometric measurements, Acta Chim. Hung., **126**, 611-621 (1989)
253. Inzelt Gy.: Az alapelektrolit minőségének és koncentrációjának hatása a  $\text{Ni}[\text{Ni}^{\text{II}}/\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II/III}}/\text{CN}/5]^{2-/-}$  elektród ciklikus voltammetriás és potenciometriás viselkedésére, Magyar Kém. Foly., **94**, 250-254 (1988)
254. Inzelt, G., Chambers, J.Q.: Proton transfer equilibria at electroactive TCNQ polymer film electrodes, J. Electroanal. Chem., **266**, 265-275 (1989)
255. Inzelt, G., Horányi, G.: Combined electrochemical and radiotracer study on the ionic charge transport coupled to electron transfer and ionic equilibria in electroactive polymer films on electrodes, J. Electrochem. Soc., **136**, 1747-1752 (1989)
256. Inzelt, G.: The role of the polymeric properties in the electrochemical behaviour of redox polymer-modified electrodes (review article), Electrochim. Acta, **34**, 83-91 (1989).
257. Inzelt Gy., Horányi Gy.: Újabb irányok az elektroszorpciós folyamatok nyomjelzős vizsgálatában II. Polimerfilm elektródok vizsgálata, Kém. Közl., **70**, 157-174 (1989)
258. Inzelt, G., Horányi, G.: Some problems connected with the study and evaluation of the effect of pH and electrolyte concentration on the behaviour of polyaniline film electrodes, Electrochim. Acta, **35**, 27-34 (1990)
259. Inzelt, G.: Temperature dependence of the voltammetric response of polyaniline film electrodes, J. Electroanal. Chem., **279**, 169-178 (1990)
260. Inzelt, G.: Quartz crystal microbalance study of the sorption of ions and solvent molecules in poly(tetracyanoquinodimethane) electrodes, J. Electroanal. Chem., **287**, 171-177 (1990)
261. Inzelt, G., Jedlovsky, P., Martinusz, K. and Hudáky, P.: Application of quartz crystal microbalance in the study of ion and solvent sorption in polymer film electrodes I. Effect of the nature of counterions in the sorption of the solvent in poly(tetracyanoquinodimethane) films, Acta Chim. Hung., **128**, 797-805 (1991)

262. Inzelt Gy., Jedlovsky P., Martinusz K., Hudáky P.: Kvarckristály-mikromérleg alkalmazása ion és oldószerszorpció nyomonkövetésére polimerfilm- elektródok vizsgálatában I. Az ionok anyagi minőségének hatása az oldószer szorpciójára poli(tetracián-kinodimetán) filmek esetén, Magyar Kém. Foly., **96**, 263-267 (1990)
263. Inzelt, G. and Láng, G.: Impedance analysis of poly(tetracyanoquinodimethane) electrodes. Effect of electrolyte concentration and temperature, *Electrochim. Acta*, **36**, 1355-1361 (1991)
264. Inzelt, G. and Bácskai, J.: Combined electrochemical and quartz crystal microbalance study on the temperature dependence of the ion and solvent sorption in electroactive polymer films on electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **308**, 255-267 (1991)
265. Inzelt, G. and Bácskai, J.: Electrochemical quartz crystal microbalance study of the swelling of poly(vinylferrocene) films, *Electrochim. Acta*, **37(4)**, 647-654 (1992)
266. Inzelt, G.: Polymer film electrodes - new materials for electrochemistry, *Acta Chim. Hung.*, **129**, 365-381 (1992)
267. Inzelt, G.: Oscillations of the EQCM frequency response in the course of open-circuit copper dissolution in aqueous solutions of  $H_2SO_4$  and  $CuSO_4$ . *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 465-471 (1993).
268. Inzelt, G., Kertész, V. and Láng, G.: Simultaneous oscillations of the surface mass and potential in the course of the galvanostatic oxidation of 2-propanol, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6104-6106 (1993).
269. Inzelt Gy. Kertész V. Láng Gy. és Szabó E.: Egyszerű szerves vegyületek galvanosztikus oxidációjakor fellépő potenciáloszcillációkkal kapcsolt feltételezett felületi tömegváltozások kísérleti bizonyítása, Magyar Kém. Foly., **99**, 237-241 (1993).
270. Inzelt, G. and Kertész, V.: Experimental evidence for the periodical changes of the amount of chemisorbed species accompanying the potential oscillations produced in the course of galvanostatic oxidation of formic acid on platinum, *Electrochim. Acta*, **38**, 2385-2386 (1993).
271. Inzelt, G., Láng, G., Kertész, V. and Bácskai, J.: Effect of the temperature on the conductivity and capacitance of poly(aniline) film electrodes, *Electrochim. Acta*, **38**, 2503-2510 (1993).
272. Inzelt Gy.: Polimerfilm-elektrodok tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei, Magyar Kém. Lapja, **XLVIII.**, 51-58 (1993).
273. Inzelt Gy.: Polimerfilm-elektrodok, A kémia újabb eredményei, szerk. Csákvári B., 75. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993. 49-188. oldal

274. Inzelt, G.: Mechanism of charge transport in polymer modified electrodes, *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, ed. A.J. Bard, Vol. 18, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993. pp. 89-241.
275. Jaen, J., Paskowsky, A., Raichevsky, G., Czakó-Nagy, I., Kiss, L., Vértes, A.: Mössbauer study of electrodeposited iron-nickel alloys, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **58**, 111 (1983)
276. Jaen, J., Varsányi, M.O., Kovács, E., Czakó-Nagy, I., Buzás, A., Vértes, A., Kiss, L.: Structural studies of electrodeposited tin-cobalt alloys, *Electrochim. Acta*, **29**, 1119 (1984)
277. Jaen, J., Vértes, A., Tjutina, K.M., Kasmodamianskaya, L.V., Kiss, L., Sepeleva, E.V.: Mössbauer studies on electrodeposited tin-copper alloys, *Electrochim. Acta*, **30**, 535 (1985)
278. Jaen, J., L. Varsányi, M., Csontos, H., Vértes, A.: Mössbauer and X-ray fluorescence studies of tin-nickel electrodeposited alloys. *Electrochim. Acta*, **35**, 55 (1990)
279. Jaen, J., L. Varsányi, M., Csontos, H., Vértes, A.: The phase composition of tin-nickel electrodeposited alloys, *Hyperfine Interactions*, **66**, 101 (1991)
280. Janászik F., Király L., Lengyel B.: Vízálló és tartósan plasztikus vastagbevonat fém műanyagok korrózióvédelmére, *Korr. Figy.*, **32**, 2, 53 (1992)
281. Janov L.A., Sokolov S.A., Novochatski J.A., Láng Gy., Kiss L.: Gyorshűtéssel előállított nikkel-foszfór amorf ötvözetek elektrokémiai és korróziós vizsgálata, II. *Korr. Figy.*, **31**, 100 (1991)
282. Joó P., Farkas J., Kiss L.: A fémfelületen saját fémionok hatására lejátszódó spontán folyamatokról, IV. *Magyar Kém. Foly.*, **88**, 534 (1982)
283. Joó, P., Farkas, J., Kiss, L.: Spontaneous processes on metal surface induced by its own metal ions, IV. *Acta Chim. Hung.*, **112**, 433 (1983)
284. Joó, P., Chambers, J.Q.: Solvent effects on the electrochemistry of tetracyanoquinodimethane polymer modified electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1345 (1985)
285. Joó, P.: Electrochemistry of dye- and surfactant-incorporated montmorillonite-modified electrodes. *Colloids and Surfaces*, **49**, 29 (1990)
286. Joó P., Nagy N.: Agyagásványokkal módosított elektródok felületi elektrokémiája. *Kém. Közl.*, **76**, 119 (1993)



287. Kabisch, G., Kálmán, E., Pálkás, G., Radnai, T., Gaizer, F.: Complex formation and solvation of zinc bromide in N,N-dimethylformamide solution: an electron diffraction and Raman study. *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 463 (1984)
288. Kabisch, G., Kálmán, E.: Spectroscopic approaches to the study of liquid solvation in book R. Dogonadze, E. Kálmán, A. Kornyshev, J. Ulstrup "The chemical physics of solvation" Part B *Spectr. of Solvation* Elsevier, 1 (1986)
289. Kankare, J., Pajunen, T., Lukkari, J., Visy, Cs.: Spectroscopic studies of the oxidation-reduction mechanism of conducting polymers. *Faraday Disc. Chem. Soc. Gen. Disc.*, **88**, 291 (1989)
290. Kankare, J., Lukkari, J., Pajunen, T., Ahonen, J., Visy, Cs.: Evolutionary spectral factor analysis of doping-undoping processes of thin conductive polymer films. *J. Electroanal. Chem.*, **294**, 59 (1990)
291. Kankare, J., Lukkari, J., Visy, Cs.: Cyclic spectrovoltammetry of conductive polymers. *Synth. Metals*, **41-43**, 2839 (1991)
292. Kaptay, Gy., Deviatkin S.V., Berecz E., Shapoval V.I.: Átmenetifém borid bevonatok előállítása fémeken sóoldadék elektrolízise útján. *Gépgyártástechnológia*, **31**, 445 (1991)
293. Kaptay, G., Berecz, E.: Determination of excess thermodynamic functions of composition of binary salt melts in infinitely diluted solution on the basis of the ideal associated mixture model. *Chemické Zvesty (Chemical Papers)*, **45**(2), 145 (1991)
294. Kazarinov, V.E., Vassiliev, Yu.B., Andreev, V.N., Horányi, G.: Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes. I. Adsorption and chemisorption processes. *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 247 (1983)
295. Kazarinov, V.E., Horányi, G., Vasziljev, Ju.V., Andrejev, V.N., Elektrohímicseszkoje i adszorbcionnoje povegyenyije etilénlikolja, *Itogi Nauki i Teknyiki Elektrohímija*, tom. 22., Moszkva, 1985, 62-67. o.
296. Kazarinov, V.E., Horányi, G., Vasziljev, Ju.V., Andrejev V.N., Rol benzolnovo kolca i zamesztyityelej v adszorpcii i elektrohímicseszkih prevratscsenyijah, *Itogi Nauki i Tehnyiki Elektrohímija*, tom. 22., Moszkva, 1985, 97-140.o.
297. Kálmán E., Kovács P., Szijj F., Vörös E.: A termoviziós technika alkalmazási lehetőségei korróziós problémák vizsgálatában, II. Értékelő módszer. *Korr. Figy.*, **XXI**, 6, 139 (1981)

298. Kálmán, E., Serke, I., Pálincás, G., Johansson, G., Kabisch, G., Maede, M., Ohtaki, H.: Complex formation in an aqueous  $\text{ZnBr}_2$  solution based on electron diffraction, X-ray scattering and Raman spectra, *Z. Naturforsch.*, **38a**, 225 (1983)
299. Kálmán, E., Serke, I., Pálincás, G., Zeidler, M.D., Wiesmann, F.J., Bertagnolli, H., Chieux, P.: The molecular structure and hydrogen bond geometry in liquid formamide: electron, neutron and X-ray diffraction studies, *Z. Naturforsch.*, **38a**, 231 (1983)
300. Kálmán E., Gál L.: Gépjárművek korrózióvédelme Autocorin S inhibitorral, *Magyar Kém. Lapja*, **XLII/2**, 52 (1986)
301. Kálmán, E., Pálincás, G.: X-ray electron and neutron diffraction studies of ionic solvation, in book R.R. Dogonadze, E. Kálmán, A. Kornischev and J. Ulstrup "The chemical physics of solvation", Part B. Spectroscopy of Solvation, Elsevier, 501 (1986)
302. Kálmán, E., Radnai, I., Pálincás, G., Hajdu, F., Vértes, A.: Hydration of iron(II) ion in aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, **33**, 1223 (1988)
303. Kálmán, E., Pálincás, G.: Mechanism of inhibition in neutral solutions, *Corros. Sci.*, **35**, 1471 (1993)
304. Kálmán, E., Kármán, F.H., Telegdi, J., Várhegyi, B., Balla, J., Kiss, T.: The inhibition efficiency of nitrogen-containing carboxylic and carboxy-phosphonic acids in prep, *Corros. Sci.*, **35**, 1477 (1993)
305. Kármán, F.H., Kálmán, E., Várallyai, L., Kónya, J.: The effect of bivalent cations in the adsorption of phosphonic acids on iron electrodes studied by the radiotracer method, *Z. Naturforsch.*, **46a**, 183 (1991)
306. Kármán F.H., Kálmán E., Várallyai L., Kónya J.: Hidroxi-etiliden-difoszfonsav adszorpciójának vizsgálata kétvegyértékű kationok jelenlétében, *Magyar Kém. Foly.*, **97**, 49 (1991)
307. Kármán H.F., Kálmán E., Eke A.: Modellkísérletek a mágneses vízkezelés hatásának vizsgálatára, *Korr. Figy.*, **XXXII**, 49 (1992)
308. Kerti J.: Timföldgyári alumínátlúgok közvetett anódos kezelése, *Kém. Közl.*, **44**, 391 (1975)
309. Kerti J.: A klóralkáli elektrolízis néhány időszerű kérdése, *Magy. Kém. Lapja*, **31**, 443 (1976)
310. Kerti J.: Az elektrokémiai korrózió néhány időszerű kérdése, *Magy. Kém. Lapja*, **34**, 34 (1979)

311. Kerti J.: A távhőszolgáltató létesítmények néhány korróziós kérdése, *Energiagazdálkodás*, **22**(4), 162 (1981)
312. Kerti J.: Az acéllemezradiátorok élettartamát meghatározó tényezők, *Energiagazdálkodás*, **22**, 257 (1981)
313. Kerti J.: Az acélminőség szerepe a lemezradiátorok élettartamában, *Energiagazdálkodás*, **23**(3), 115 (1982)
314. Kerti J.: Műanyagok a távhőellátásban, *Energiagazdálkodás*, **24**(2), 70 (1983)
315. Kerti J.: Kapcsolt energiaszolgáltatás, *Energia és Atomtechnika*, **39**(5,6), 212 (1986)
316. Kerti J.: A nátrium-klorid elektrolízis fejlesztési irányzatai, *Magy. Kém. Lapja*, **42**(7), 246 (1987)
317. Kerti, J.: Instrumental acid concentration measurement based on diffusion, *Periodica Polytechnica*, **19**, 65 (1975)
318. Kerti, J.: pH Distribution control in indirect anodic propylene oxidation, *Periodica Polytechnica*, **22**(1), 73 (1978)
319. Kerti, J.: Prototropic ion exchange in electrochemical processes, *Hung. J. Ind. Chem.*, **15**(4), 435 (1987)
320. Kerti, J., Möbius, A., Wiesener, K.: Tungsten carbide catalyzed hydrogen anodes for Electrochemical processes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 1039 (1990)
321. Kerti, J., Möbius, Wiesener, K.: Anwendung von wasserstoff-Gasdiffusionsanoden in der Metallgewinnung, beim Recycling und in der Galvanotechnik, *Galvanotechnik*, **81**(11), 3891 (1990)
322. Kéthely B.E., Kálmán E., Virányi K., Simon I.: Korróziós problémák műanyagcsöves padlófűtési rendszerekben, *Korr. Figy.*, **28**, 60 (1988)
323. Kéthely B.E., Kálmán E., Virányi K., Simon I.: Műanyagcsöves padlófűtési rendszerek inhibitoros védelme, *Korr. Figy.*, **27**, 64 (1988)
324. Keszei, E., Jay-Gerin, J.-P.: On the role of the parent cation in the dynamics of formation of laser-induced hydrated electron, *Can. J. Chem.*, **70**, 21 (1992)
325. Keszei, E., Jay-Gerin, J.-P., Ferradini, C.: On the diffusive nature of electron transport in liquids, *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 257 (1992)
326. Keszei, E., Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P., Ferradini, C.: L'hydratation de l'électron: questions et controverses, *J. Chim. Phys.*, **88**, 759 (1991)

327. Keszei, E., Jay-Gerin, J.-P.: Molar extinction coefficient of the incompletely relaxed excess electron in liquid water, *Radiat. Phys. Chem.* **33**, 183 (1989)
328. Kiss L., Bosquez Á., Varsányi M.: A réz anódos oldódásának vizsgálata vízmentes ecetsavoldatokban, IV. *Magy. Kém. Foly.*, **87**, 60 (1981): *Acta Chim. Hung.*, **107**, 11 (1981)
329. Kiss, L., Kovács, P., Farkas, J., Lovas, A.: Ob elektrohimicseszkij i korroziionnüh szvojsztva amorfnovo i krisztallicseszkovo szplava. *Zascita Metallow*, **18**, 193 (1982)
330. Kiss L., Bosquez Á., Varsányi M.: A réz passzíválódásának vizsgálata savanyú szulfáttartalmú elektrolitban. *Magy. Kém. Foly.*, **87**, 504 (1981): *Acta Chim. Hung.*, **108**, 369 (1981)
331. Kiss L., Farkas J.: A fémek anódos oldódásának vizsgálata, I. *Magy. Kém. Foly.*, **87**, 54 (1981): *Acta Chim. Hung.*, **107**, 181 (1981)
332. Kiss, L., Szalma, J., Farkas, J., Kovács, P.: Stepwise anodic dissolution of metals, *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 315 (1984)
333. Kiss L., Szalma J.: A fémek anódos oldódásának vizsgálata, IV. Adszorpció az indium oldásakor, *Magy. Kém. Foly.*, **93**, 332 (1987): *Acta Chim. Hung.*, **125**, 675 (1988)
334. Kiss L., Szalma J.: A fémek anódos oldódásának vizsgálata, V. Anionok hatása az indium oldódására, *Magy. Kém. Foly.*, **96**, 217 (1990): *Acta Chim. Hung.*, **128**, 781 (1991)
335. Kiss L., Láng Gy.: A fémek anódos oldódásának vizsgálata, VI. Az indium anódos oldódásának modellezése, *Magy. Kém. Foly.*, **98**, 85 (1992): *Acta Chim. Hung.*, **130**, 43 (1993)
336. Kiss L., Láng Gy.: Az indium oldódásának modellje, *Kém. Közl.*, **74**, 69 (1992)
337. Kiss L., Láng Gy.: Az oldódó fém polarizációs ellenállásáról, *Magy. Kém. Foly.*, **99**, 71 (1993)
338. Kiss L.: Az elektrokémiai fémoldódás kinetikája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980, 205 oldal
339. Kiss L.: Elektrokémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981, 266 oldal (jegyzet)
340. Kiss L.: Az elektrokémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983, 215 oldal
341. Kiss L.: Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 260.
342. Kiss L.: Az elméleti elektrokémia alapjai, Tankönyvkiadó, 1989, 309 oldal (jegyzet)



343. Kiss L.: Kinetika Elektrohímicseszkovo rasztvorenia metallov, Izd. Mir, Moszkva, 1990, p. 272.
344. Kiss L.: Bevezetés az elektrokémiába, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1993, p. 290 (jegyzet)
345. Kolics A., Varga K., Maleczki E., Házi E., Horányi Gy.: Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel. V. A  $^{60}\text{Co}$  kontamináció vizsgálatának általános kérdései. Magyar Kém. Foly., **96**, 296 (1990)
346. Kolics, A., Maleczki, E., Varga, K., Horányi, G.: In situ radiotracer study of the sorption of  $^{60}\text{Co}$  labelled species based on the measurement of their beta-radiation, J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., **158**, 121 (1992)
347. Kolics, A., Maleczki, E., Horányi, G.: The role of induced secondary radiation in situ sorption studies using  $\beta$ -,  $\gamma$ -emitting radionuclides, J. Radioanal. Nucl. Chem., **170**, 443 (1993)
348. Kolics, A., Varga, K., Maleczki, E., Horányi, G.: Investigation of cobalt sorption on polyethylene using an in situ radioactive tracer method, J. Radioanal. Nucl. Chem., **170**, 457 (1993)
349. Korányi G., Szebényiné Győri E., Vélinné Prikidánovics A.: Benzimidazol származékok elektrokémiai vizsgálata, I. A 2-amino-benzimidazol anódos oxidációja. Magyar Kém. Foly., **90**, (2) 131 (1984)
350. Korányi, G., Szebényi-Győri, E., Vélín-Prikidánovics, A., Brlik, J.: Electrochemical behaviour of the benzimidazoles, I. Anodic oxidation of 2-amino-benzimidazole. Acta Chim. Hung., **116**, (2) 131 (2) (1984)
351. Kovács K., Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, IV. A  $\text{HSO}_4^-(\text{SO}_4^{2-})$ - és  $\text{Cl}^-$ -ionok szorpciójának vizsgálata epoxigyanta-bevonatokban, Magyar Kém. Foly., **96**, 5 (1990)
352. Kovács, P.Haklik, L., Kálmán, E.: Microdensitometer for reading electron intensities of non-crystalline substances, J. Phys. E. Sci. Instr., **13**, 819 (1980)
353. Kovács, P., Farkas, J., Takács, L., Awad, M.Z., Vértes, A., Kiss, L., Lovas, A.: Effect of composition and the processing parameters on the electrochemical corrosion of iron-boron metallic glasses, J. Electrochem. Soc., **129**, 695 (1982)
354. Kónya J., Várallyai L., Kálmán E., Kármán H.F.: Kalcium és cinkionok hatása a hidroxi-etilidén difoszfonsav korróziós inhibitor adszorpciójára, Korr. Figy., **32**, 9 (1992)

355. Kristóf, T., Liszi, J.: Application of the test particle method for the determination of single ion activity coefficients in a real electrolyte solution, *Z. für Physikalische Chemie (München)*, **178**, 87 (1992)
356. Kristóf, T., Liszi, J., Szabó, P., Barbieri, A. De Battisti, A.: Thermoanalytical investigation on the formation of IrO<sub>2</sub>-based mixed oxide coatings, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 615 (1993)
357. Kunkel J., Longa S., Hasko F.: Fémszórt aluminium bevonatok összehasonlító korróziós vizsgálata, *Korr. Figy.*, **29**, 36 (1989)
358. Kunkel, J., Stefan, I., Hasko, F.: Korrosionsbetändigkeit von plasmagespritzten Aluminiumoxid und Chromoxid-Überzüge. Wirkung von NiCr und NiAl als Haftgrund, *Werkstoff und Korrosion*, **43**, 23 (1992)
359. Kuzmann, E., Vértes, A., Kiss, L., Raichewski, G., Vitkova, S.: Mössbauer study of electrochemically deposited Fe-P amorphous alloys, *Electrochim. Acta*, **33**, 1455 (1988)
360. Kuzmann, E., Varsányi, M., Korecz, L., Vértes, A., Masumoto, T., Deák, F., Kiss, Á., Kiss, L.: Investigation on the possibility of cold nuclear fusion in Fe-Zr amorphous alloy, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letter*, **137**, (4), 243 (1989)
361. Kuzmann, E., Pákozdi, A., Vértes, A., Láng, Gy., Kiss, L., Ensling, J., Novochatskii, J.A., Janos, L.A.: Short range ordering and phase separation in rapidly quenched Ni<sub>80</sub><sup>57</sup>Fe<sub>1</sub>P<sub>19</sub> amorphous alloy... *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **146**(3), 159 (1990)
362. Kuzmann, E., Cserei, A., Vértes, A., Novochatskii, I.A., Usatyuk, I.A., Láng, Gy., Kiss, L., Hajdú, F., Pöpl, L.: Mössbauer study of phase separation in amorphous alloys, *Hyperfine Interactions*, **69**, 611 (1991)
363. Kuzmann, E., L. Varsányi, M., Vértes, A., Meisel, N.: Influence of sulphite on the passivation of iron, *Electrochim. Acta*, **36**, 911 (1991)
364. Kuzmann, E., Vitkova, S., Láng, Gy., Raichewski, G. and Vértes, A.: Short range ordering in electrochemically prepared Fe-P amorphous alloys, *Hyperfine Interactions*, **67**, 671-676 (1991).
365. Kuzmann, E., Cserei, A., Vértes, A., Novochatskii, I.A., Usatyuk, I.A., Láng, Gy., Kiss, L., Hajdu, F. and Pöpl, L.: Mössbauer study of phase separation in Ni<sub>80</sub><sup>57</sup>Fe<sub>1</sub>P<sub>19</sub> amorphous alloys, *Hyperfine Interactions*, **69**, 611-614 (1991).
366. Varsányi, M., Markoszjan, G.N., Sziráki, L., Molodov, A.I., Vértes, A., Loszev, V.V., Kiss, L.: Anodic dissolution of iron in deaerated acetic acid solution, *Elektrohimija*, **20**, 625 (1984)

367. Varsányi, M., Jaen, J., Vértés, A., Kiss, L.: Electrochemical and "in situ" Mössbauer studies of tin passivation, *Electrochim. Acta*, **30** 529 (1985).
368. Varsányi M., Kovács É., Sziráki L., Kiss L.: Passivity of electrodeposited Sn-Co alloy in borate solution, *Magy. Kém. Folyóirat*, **91**, 548 (1985)
369. Varsányi M., Sziráki L., Kiss L.: Passivity of tin-base alloys, *Korr. Figy.*, **27**, 67 (1987)
370. Lakatos-Varsányi M., Vértés, Cs., Vértés, A., and Kiss, L.: Electrochemical and conversion electron Mössbauer studies of low carbon steel polarized in aqueous sulfate solution containing sulfite in low concentration, *Korr. Figy.*, **31**, 119 (1991), *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1301 (1992)
371. Varsányi M., Sziráki L., Vass Z.: Fogászati ötvözetek elektrokémiai jellemzői, I. rész, *Fogorvosi Szemle*, **86**, 127 (1993)
372. Varsányi M., Sziráki L., Vass Z.: Fogászati ötvözetek elektrokémiai jellemzői, II. rész, *Fogorvosi Szemle*, **86**, 171 (1993)
373. Varsányi M.: Passzívrétegek vizsgálata elektrokémiai, Mössbauer-spektroszkópiai és ESCA módszerekkel, *Korróziós Figyelő*, **33.**, 107 (1993)
374. Varsányi M., Sziráki L., Kiss L.: Electrochemical studies of dental alloys, *Korr. Figy.*, **29**, 63-68 (1989)
375. Láng Gy. és Szabó K.: A víz - 2-metil-1-propanol - HCl rendszer egyensúlyi tulajdonságainak vizsgálata, *Magyar Kém. Foly.*, **95**, 106-109 (1989).
376. Láng Gy. és Szabó K.: Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő rendszerekben I., *Magyar Kém. Foly.*, **95**, 145-151 (1989).
377. Láng Gy. és Szabó K.: Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő rendszerekben II., *Magyar Kém. Foly.*, **96**, 226-238 (1990).
378. Láng Gy., Kiss L., Janov L.A., Sokolov S.A., Novochatski J.A., Földi L.: Gyorshűtéssel előállított nikkelfoszfor amorf ötvözetek elektrokémiai és korróziós vizsgálata I. (in Hungarian), Electrochemical and corrosion testing of nickel-phosphorous alloys prepared by quick cooling I. Effect of the cooling rate, *Korr. Figy.*, **30**, 70-84 (1990).
379. Láng, G., Kiss, L., Janov, L.A., Sokolov, S.A., Novochatskii, I.A., and Földi, L.: Electrochemical and corrosion study of rapidly quenched amorphous Nickel-Phosphorous alloys, I. *Acta Chim. Hung.*, **128**, 807-818 (1991).
380. Láng, G. and Inzelt, G.: Some problems connected with impedance analysis of polymer film electrodes: effect of the film thickness and the thickness distribution, *Electrochim. Acta*, **36**, 847-854 (1991).

381. Láng, Gy. and Szabó, K.: Electrochemical studies in partially miscible systems, I. *Acta Chim. Hung.*, **128**, 333-344 (1991).
382. Láng Gy., Kiss L., Büki A., Janov L.A., Sokolov S.A., Novochatski I.A.: Gyorshűtéssel előállított nikkel-foszfór amorf ötvözetek elektrokémiai és korróziós vizsgálata III., *Korr. Figy.*, **32**, 35-41 (1992).
383. Láng, Gy. and Szabó, K.: Electrochemical studies in systems of limited miscibility, II., *Acta Chim. Hung.*, **129**, 169-190 (1992).
384. Láng, G., Bácskai, J. and Inzelt, G.: Impedance analysis of polymer film electrodes, *Electrochim. Acta*, **38**, 773-780 (1993).
385. Láng, G., Kocsis, L. and Inzelt, G.: Application of the Kramers-Kronig transformation for the data validation of impedance spectra of electroactive polymer films on electrodes, *Electrochim. Acta*, **38**, 1047-1049 (1993).
386. Láng Gy., Bácskai J., Inzelt Gy.: Polimerfilm elektródok impedancia analízise, *Magyar Kém. Foly.*, **99**, 475 (1993).
387. Lányi, C.S., Liszi, J.: Monte Carlo simulation of a low density argon plasma, *Canadian J. of Appl. Spectroscopy*, **38**, 37 (1993)
388. Lendvayné Győrik G., Mészáros L., Lengyel B.: Foszfátzott acélfelületek vizsgálata impedancia-módszerrel, *Magyar Kém. Lapja*, **42**, 274 (1987)
389. Lengyel, B., Baróti-Labár, Zs., Kahán, R.: Study of chromate coatings by means of electrode impedance measurements, *Materials Chemistry*, **7**, 183 (1982)
390. Leidheiser H., Vértes A., Czakó-Nagy I. and L. Varsányi M.: Mössbauer studies of electroformed materials, *J. de Physique*, **41**, C1-351 (1980)
391. Leidheiser H., Vértes A., and L. Varsányi M.: Mössbauer spectroscopic study of the chemical state of cobalt in an electrodeposited zinc-cobalt alloy, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1456 (1981)
392. Lengyel B., Mészáros L.: Az aktív-passzív átmenet potenciosztatikus vizsgálatánál fellépő instabilitások modellezése, *Korr. Figy.*, **22**, 1, 3 (1982)
393. Lengyel, B., Mészáros, L.: Simulation of the instabilities observed in potentiostatic study in active-passive transition, *Acta Chim. Hung.*, **110**, 397 (1982)
394. Lengyel B., Mészáros L., Janászik F.: Elektrokémiai módszer festékbevonat alatti korróziósebesség mérésére, *Magyar Kém. Lapja*, **42**, 255 (1987)
395. Lengyel B.: Fém csomagolószerek korróziója. In: Szenes Endréné (szerkesztő), *Fém csomagolószerek*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 295, 1989.



396. Lindquist, S.A., Mészáros, L., Svensson, L.: Aspects of galvanic action of zinc-rich paints. Electrochemical investigations of eight commercial primers. *JOCCA* **68**, 10 (1985)
397. Lindquist, S.A., Mészáros, L., Svensson, L.: Comments on the galvanic action of zinc-rich paints. *JOCCA*, **68**, 34 (1985)
398. Liszi, J., Mészáros, L., Ruff, I.: Non-linear dielectric behaviour in normal alcohols and water, *Acta Chim. Hung.*, **104**, 273 (1980)
399. Liszi, J., Mészáros, L., Ruff, I.: Non-linear dielectric behaviour and the field-dependence of the Kirkwood factor, *Acta Chim. Hung.*, **104**, 279 (1980)
400. Liszi, J., Mészáros, L., Ruff, I.: The field dependence of the Kirkwood factor and the non-linear dielectric behaviour of some liquids, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6896 (1981)
401. Liszi, J., Papp, E., Ruff, I.: Field-dependent Kirkwood factor in the non-linear dielectric behaviour of binary liquid mixtures, *J.C.S. Faraday*, **1**, **78**, 915 (1982)
402. Liszi, J., Ruff, I.: Semi-macroscopic models of ionic solvation, in the *Chemical Physics of Solvation*, Part A, Elsevier, 1985.
403. Liszi, J.: Dielectric gradient around the ions in solutions, *Acta Chim. Hung.*, **121**, 107 (1986)
404. Liszi, J.: Static relative permittivity of 1:1 electrolyte solutions, *Acta Chim. Hung.*, **125**, 585 (1988)
405. Liszi, J., Felinger, A., Kristóf, H.E.: Static relative permittivity of electrolyte solutions, *Electrochim. Acta*, **33**, 1191 (1988)
406. Liszi, J., Malecki, J.: Role of distortion polarizability in electrostatic solvation of polar molecules, *Acta Chim. Hung.*, **126**, 423 (1989)
407. Locatelli, C., Fagioli, F., Bigli, C., Landi, S., Garai, T.: Determination of trace elements in plant material by anodic stripping and peak alternating current voltammetry. Critical comparison with atomic absorption spectroscopy, *Annali di Chimica*, **74**, 521 (1984)
408. Locatelli, C., Fagioli, F., Bigli, C., Garai, T.: A critical comparison of hanging mercury drop electrode and long lasting sessile drop mercury electrode in A.C. anodic stripping voltammetry, *Analytical Lett.*, **17**, 623 (1984)
409. Locatelli C., Fagioli F., Bigli C., Landi S., Garai T.: Növényi anyagok nyomelem-tartalmának meghatározása váltóáramú voltammetriával és atomabszorpciós spektrofotometriával, *Magyar Kém. Foly.*, **90**, 448 (1984)

410. Locatelli C., Fagioli F., Bighi C., Garai T.: A függő higanycsepp elektród és a lassan csepegő higanyelektród összehasonlítása váltóáramú voltammetriával, *Magyar Kém. Foly.*, **90**, 433 (1984)
411. Locatelli, C., Fagioli, F., Bighi, C., Garai, T.: Determination of metals by second harmonic alternating current voltammetry with a semi stationary mercury electrode, *Talanta*, **32**, 539 (1985)
412. Locatelli, C., Fagioli, F., Bighi, C., Garai, T.: Simultaneous determination of Pb(II) - Tl(I) and Bi(III) - Sb(III) by second harmonic alternating current voltammetry, *Annali di Chimica*, **75**, 255 (1986)
413. Locatelli, C., Fagioli, F., Bighi, C., Garai, T.: Trace metal determination by second harmonic A.C. anodic stripping voltammetry, *Talanta*, **33**, 243 (1986)
414. Locatelli, C., Fagioli, F., Bighi, C., Garai, T.: Second harmonic A.C. anodic stripping voltammetry of metals at trace level, *Talanta*, **34**, 529 (1987)
415. Locatelli, C., Fagioli, F., Garai, T., Bighi, C.: Trace level determination of titanium in real samples by alternating current voltammetry, *Anal. Chem.*, **60**, 2402 (1988)
416. Locatelli, C., Fagioli, F., Garai, T., Bighi, C., Vecchiotti, R.: Analysis of metal alloys by second-harmonic phase-selective A.C. voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, **204**, 189 (1988)
417. Locatelli, C., Fagioli, F., Garai, T.: Peak resolution in the determination of cobalt and nickel by differential pulse and alternating current adsorption voltammetry, *Anal. Chem.*, **63**, 1409 (1991)
418. Locatelli, C., Garai, T., Faggioli, F.: Critical comparison of alternating current and differential pulse voltammetry in the determination of heavy metals in sea water, *Microchim. Acta*, **107**, 41 (1992)
419. Lukkari, J., Kankare, J., Visy, Cs.: Cyclic spectrovoltammetry: a new method to study the redox processes in conductive polymers, *Synth. Metals*, **48**, 181 (1992)
420. Magyar, M., Juhász, Z.A., Liszi, J.: Dielectric properties of glass powder-paraffin oil suspensions, *Acta Chim. Hung.*, **129**, 245 (1992)
421. Majorosné Harangozó E., Bartalits L., Garai T.: Kis koncentrációban jelenlévő fémek biológiai jelentősége és analitikai kémiai meghatározása, *I. Labordiagnosztika*, **17**, 65 (1990)
422. Malecki, J., Novák, J., Liszi, J., Varga-Puhony, Z.: Dielectric studies of association of alcohols with steric hinderances. *Polish J. of Chemistry*, **65**, 1773 (1991)

423. Markoszjan G.N., Sziráki L., Molodov A.I., L. Varsányi M., Loszev V.V.: Passivity of iron in water - 95% acetic acid mixture in the presence of O<sub>2</sub>, *Elektrochimija*, **22**, 219 (1986)
424. Markoszjan G.N., Sziráki L., Molodov A.I., L. Varsányi M., Loszev V.V., Jaen J., Vértes A., Kiss L.: Self dissolution and passivation of iron in 95 % acetic acid in the presence of oxygen, *Elektrochimija*, **22**, 219 (1986)
425. Martossy, K., Török, T., Nagy, K.: Quality of hot-dip galvanized wires improved by a new method for surface treatment, *Quality and Reliability*, **17**, 64 (1983)
426. Marx, D., Heinzinger, K., Pálincás, G., Bakó, I.: Structure and dynamics of NaCl in methanol. A molecular dynamics study, *Z. Naturforsch. A*, **46**, 887 (1991)
427. Mallát, T., Petró, J., Szabó, S., Marczis, L.: Investigation of Pd+Co alloys by the linear potential sweep method, *J. Electroanal. Chem.*, **208**, 169 (1986)
428. Mészáros L., Liszi, J.: Váltoáramú mérési lehetőség dielektrikumok nemlineáris viselkedésének tanulmányozására, *Magyar Kém. Foly.*, **80**, 71 (1980)
429. Mészáros L., Lengyel B., Janáczik F.: Faraday-torzításon alapuló mérési módszer alapozó festékek alatt lejátszódó korróziós folyamatok sebességének tanulmányozására, *Korr. Figy.*, **XXI**, 2, 30 (1981)
430. Mészáros, L., Dévay, J.: Study of the rate of corrosion of metals by a Faradaic distortion method, IV. *Acta Chim. Hung.*, **109**, 241 (1982)
431. Mészáros, L., Lengyel, B., Janáczik, F.: Study of the rate of underpaint corrosion by a Faradaic distortion method, *Materials Chem.*, **7**, 165 (1982)
432. Mészáros, L., Janáczik, F., Lengyel, B.: Schutzwirkung von Anstrichen mit inhibierenden Pigmenten auf Stahloberflächen. *Farbe + Lack*, **88**, 813 (1982)
433. Mészáros, L., Lengyel, B.: Study of the rate of corrosion of metals by a Faradaic distortion method V., *Acta Chim. Hung.*, **109**, 245 (1982)
434. Mészáros L., Lengyel B., Garai T.: A korróziósebesség meghatározása impedancia-módszerrel inhibítív hatású semleges molekulák adszorpciója esetén, *Magyar Kém. Foly.*, **88**, 112 (1982)
435. Mészáros, L., Lengyel, B., Garai, T.: Study of inhibitors by electrochemical impedance measurements, *Acta Chim. Hung.*, **110**, 57 (1982)
436. Mészáros, L., Lengyel, B., Frignani, A., Monticelli, C., TrabANELLI, G.: Comparison of D.C. and A.C. techniques for the evaluation of inhibitor efficiency, *Materials Chem. and Phys.*, **12**, 189 (1985)

437. Mészáros, L.: Evaluation of impedance diagrams in corrosion measuring techniques, *Electrochim. Acta*, **35**, S5 (1989)
438. Mészáros, L., Simor, L.: Electrochemical A.C. methods for the study of inhibitors used in oil industry, *Acta Chim. Hung.*, **127**, 121 (1990)
439. Mészáros, L., Lengyel, B., Garai, T., TrabANELLI, G.: Study of the inhibitory effect of N-decylpyridinium derivatives using A.C. methods, *Acta Chim. Hung.*, **127**, 113 (1990)
440. Mészáros L., Fekete É.: Faraday torzításon alapuló módszer korróziós folyamatok vizsgálatára. A módszer alkalmazása, *Korr. Figy.*, **31**, 124 (1991)
441. Mészáros L., Mészáros G., Lendvay-Győrik G., Lengyel B.: Módszer és mérőműszer foszfátózott acélfelületek borítottságának meghatározására, *Korr. Figy.*, **32**, 2, 49 (1992)
442. Mészáros, L.: Study of corrosion of metals by Faradaic distortion method, VI. *Acta Chim. Hung.*, **129**, 79 (1992)
443. Mészáros, L., Fekete, É.: Study of corrosion of metals by Faradaic distortion method, VII. *Acta Chim. Hung.*, **129**, 83 (1992)
444. Mészáros, L., Liszi, J.: Applicability of the intermodulation technique for studying non-linear dielectric behaviour, *Acta Chim. Hung.*, **112**, 153 (1983)
445. Migliore, M., Fornili, S.L., Spohr, E., Pálincás, G., Heinzinger, K.: A molecular dynamics study of the structure of an aqueous KCl solution, *Z. Naturforsch. A*, **41**, 826 (1986)
446. Molodov A.I., Kiss L., Markoszjan G.N., L. Varsányi M., Loszev V.V., Sziráki L.: A vas korróziójának mechanizmusa ecetsavas oldatban, *Elektrohimija*, **18**, 1068 (1982): *Korr. Figy.*, **22**, 63 (1982)
447. Nakahara, M., Török, T.I., Takisawa, N., Osugi, J.: Conductance of alkali metal ions in compressed water at 25°C, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5145 (1982)
448. Nikiforova T.G., Cventarnij E.G., Szabó K.: Issledovanie perenaprjazsenija vodoroda na kapajuscsem elektrody iz gallij-tallij peremennovo szosztava, *Elektrohimija*, **17**, 1079 (1981)
449. Novák, M., Szűcs, Á.: Photoeffect on a Cu anode during electropolishing, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 229 (1986)
450. Novák, M., Szűcs, Á.: Open-circuit potential decay investigation of the surface layer of an electropolished Cu anode, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 237 (1986)



451. Novák, M., Szűcs, Á.: Photoeffect on Cu anode during electropolishing. *Acta Universitatis Lodziensis*, **7**, 41 (1987)
452. Novák, M., Szűcs, Á.: Study of electropolishing of a Zn anode in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.*, **266**, 157 (1989)
453. Novák, M., Visy, Cs., Vasziljev, Yu.G.: Adszorpcija halogenzamesennüh szpirtov na gladkom platinovom elektrode, *Elektrohimija*, **16**, 1408 (1980)
454. Novák, M., Visy, Cs.: Some observations on oscillatory phenomena in anodic oxidation, *Acta Chim. Hung.*, **105**, 47 (1980)
455. Novák, M., Visy, Cs.: Comparative study of adsorption and kinetic behaviour of  $\omega$ -chloropropanol and n-propanol on a Pt anode, *Acta Phys. Chem. Univ. Szeged*, **26**, 43 (1980)
456. Novák, M., Boa, J.: Study of anodic fluorination in anhydrous hydrogen fluoride, *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 179 (1980)
457. Novák, M., Visy, Cs., Bodor, K.: Some observations regarding the solvent effect in the electrochemical chlorination of c-hexene, *Electrochim. Acta*, **27**, 1293 (1982)
458. Novák, M., Visy, Cs.: Role of chloronium complex in the electrochemical chlorination of c-hexene in nitromethane, *Electrochim. Acta*, **28**, 507 (1983)
459. Novák, M., Visy, Cs.: Influence of water content on the product distribution in the electrochemical chlorination of c-hexene in nitromethane, *Electrochim. Acta*, **28**, 511 (1983)
460. Novák, M., Szűcs, Á.: Photoeffect on a Cu anode during electropolishing, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 229 (1986)
461. Novák, M., Szűcs, Á.: Open-circuit potential decay investigation of the surface layer of an electropolished Cu anode, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 237 (1986)
462. Novák, M., Visy, CS.: Complementary study of the mechanism of anodic chlorine evolution in nitromethane, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 251 (1986)
463. Novák, M., Visy, Cs.: Effect of the oxide layer on chloro-ketone formation in the electrochemical chlorination of cyclohexene on Pt electrode, *Electrochim. Acta*, **32**, 353 (1987)
464. Novák, M., Szűcs, Á.: Photoeffect on Cu anode during electropolishing, *Acta Universitatis Lodziensis*, **7**, 41 (1987)
465. Novák, M., Boa, J., Jekő, J.: Mechanism of anodic fluorination, *Recent Adv. in Electroorg. Synth.*, ed.S. Torii, Elsevier, **67**, 1987.

466. Novák, M., Boa, J.: Some voltammetric observation in connection with electrochemical fluorination, *Acta Univ. Lodz*, **7**, 37 (1987)
467. Novák, M., Szűcs, Á.: Study of electropolishing of a Zn anode in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.*, **266**, 157 (1989)
468. Novák, M., Visy, Cs.: Potential oscillations under galvanostatic conditions of formaldehyde oxidation, *Ind. J. Chem.*, **18/A**, 172 (1979)
469. Novák, M., Visy, Cs.: Hysteresis and inhibition effect in the anodic oxidation of n-propanol, *Acta Phys. Chem. Univ. Szeged*, **25**, 157 (1979)
470. Novák, M., Visy, Cs., Vasziljev, Yu.B.: Abszorpcija halogenzamesennüh szpirtov na gladkom platinovom elektrode, *Elektrohimija*, **16**, 1408 (1980)
471. Novák, M., Visy, Cs.: Some observations on oscillatory phenomena in anodic oxidation, *Acta Chim. Hung.*, **105**, 47 (1980)
472. Novák, M., Visy, Cs.: Comparative study of adsorption and kinetic behaviour of  $\omega$ -aminopropanol,  $\omega$ -chloropropanol and n-propanol on a Pt anode, *Acta Phys. Chem. Univ. Szeged*, **26**, 43 (1980)
473. Novák, M., Visy, Cs., Bodor, K.: Some observations regarding the solvent effect in the electrochemical chlorination of c-hexene, *Electrochim. Acta*, **27** 1293 (1982)
474. Novák, M., Visy, Cs.: Role of chloronium complex in the electrochemical chlorination of c-hexene in nitromethane, *Electrochim. Acta*, **28**, 507 (1983)
475. Novák, M., Visy, Cs.: Influence of water content on the product distribution in the electrochemical chlorination of c-hexene in nitromethane, *Electrochim. Acta*, **28**, 511 (1983)
476. Novák, M., Visy, Cs.: Complementary study of the mechanism of anodic chlorine evolution in nitromethane, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 251 (1986)
477. Novák, M., Visy, Cs.: Effect of the oxide layer on chloro-ketone formation in the electrochemical chlorination of cyclohexene on Pt electrode, *Electrochim. Acta*, **32**, 353 (1987)
478. Ossváth M., Vértés Gy., Kahán R.: Kémiai ezüstözés, *Korr. Figy.*, **31**, 65 (1991)
479. Óvári L., Janászik F., Molnár F.: Savas felületkezelő szerek alkalmazhatóságának vizsgálata a festékekkel történő korrózióvédelemben, *Korr. Figy.*, **26**, 3, 10 (1986)
480. Óvári F., Ágh J., Tomcsányi L.: Savas ólomakkumulátor rácsának korróziója, *Korr. Figy.*, **27**, 39 (1987)

481. Óvári, F., Tomcsányi, L., Túrmezey, T.: Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys, I. Determination of critical pitting and protection potentials, *Electrochim. Acta*, **33**, 323 (1988)
482. Palágyi-Fényes, B., Garai, T.: Polarographic determination of furfural, *Hung. Sci. Instr.*, **63**, 17 (1987)
483. Pálincás, G., Radnai, T., Hajdu, F.: Ion-solvent and solvent-solvent interactions. X-ray study of aqueous alkali chloride solutions, *Z. Naturforsch. A*, **35**, 107 (1980)
484. Pálincás, G., Kálmán, E.: Diffraction investigation of aqueous electrolyte solutions in: *Stud. Phys. Theor. Chem.*, **13** (Diffraction. Stud. Non-Cryst. Subst.), 293, eds: I. Hargittai, Orville-Thomas, W.J., Elsevier, Amsterdam, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
485. Pálincás, G., Kálmán, E.: X-ray diffraction on electrolyte solutions in the low angle range, *Z. Naturforsch. A*, **36**, 1367 (1981)
486. Pálincás, G., Radnai, T., Szász, G.I., Heinzinger, K.: The structure of an aqueous ammonium chloride solution, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3522 (1981)
487. Pálincás, G., Radnai, T., Dietz, W., Szász, G.I., Heinzinger, K.: Hydration shell structures in a magnesium chloride solution from X-ray and MD studies, *Z. Naturforsch. A*, **37**, 1049 (1982)
488. Pálincás, G., Bopp, P., Jancsó, G., Heinzinger, K.: The effect of pressure on the hydrogen bond structure of liquid water, *Z. Naturforsch. A*, **39**, 179 (1984)
489. Pálincás, G., Kálmán, E.: Diffraction studies on solvents and solutions, *Acta Chim. Hung.*, **121**, 187 (1986)
490. Pálincás, G., Heinzinger, K.: Hydration shell structure of the calcium ion, *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 251 (1986)
491. Pálincás, G., Bopp, P., Jancsó, G., Heinzinger, K.: A nyomás hatása a víz hidrogénkötéses szerkezetére, *Kém. Közl.*, **66**, 336 (1986)
492. Pálincás, G., Hawlicka, E., Heinzinger, K.: A molecular dynamics study of liquid methanol with flexible three-site model, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4334 (1987)
493. Pálincás, G., Tamura, Y., Spohr, E., Heinzinger, K.: Molecular polarity and the structure of liquid methanol, *Z. Naturforsch. A*, **43**, 43 (1988)
494. Pálincás, G., Bakó, I.: Excess properties of water-methanol mixtures as studied by MD simulations, *Z. Naturforsch. A*, **46**, 95 (1991)

495. Pálinkás, G., Bakó, I., Heinzinger, K., Bopp, P.: Molecular dynamics investigation of the inter- and intramolecular motion in liquid methanol and methanol-water mixtures, *Mol. Phys.*, **73**, 897 (1991)
496. Pálinkás, G., Hawlicka, E., Heinzinger, K.: Molecular dynamics simulation of water-methanol mixtures, *Chem. Phys.*, **158**, 65 (1991)
497. Petró, J., Mallát, T., Szabó, S., Hange, F.: Anodic dissolution of palladium + copper alloys, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 289 (1984)
498. Pirnát, A., Mészáros, L., Lengyel, B.: Study of the formation of chromate layer on zinc by impedance technique, *Electrochim. Acta*, **35**, 515 (1990)
499. Pirnát A., Mészáros L., Mészáros G., Lengyel B.: Mérési módszer és mérőkészülék fejlesztése kromátbevonatok korrózióvédő képességének minősítésére, *Korr. Figy.*, **32**, 5, 148 (1992)
500. Pirnát, A., Mészáros, G., Mészáros, L., Lengyel, B.: Measuring method and instrument for the evaluation of corrosion resistance of chromate layer, *Corr. Sci.*, **34**, 1147 (1993)
501. Prépostffy E., Gagyí Pálffy E.: Alkáli-kloroaluminát olvadék előállítása, tisztítása és kezelése, *Magyar Kém. Foly.*, **88** (10), 476 (1982)
502. Prépostffy, E.: Electrochemical behaviour of selected metals in Na-K-chloroaluminate melts, *Acta Chim. Hung.*, **117** (4), 349 (1984)
503. Prépostffy, E.: Investigations on the electrochemical properties of pyrite in K-Na-chloroaluminate melts, *Acta Chim. Hung.*, **112** (3), 319 (1983)
504. Radnai, T., Pálinkás, G.: Solvent-solvent interaction in first neighbour models for aqueous electrolyte solutions, *Inorg. Chim. Acta Lett.*, **X94** (1980)
505. Radnai, T., Pálinkás, G., Szász, G.I., Heinzinger, K.: The second hydration shell of Li in aqueous LiI from x-ray and MD studies, *Z. Naturforsch. A*, **36**, 1076 (1981)
506. Radnai, T., Pálinkás, G., Caminiti, R.: X-ray diffraction study on hydration and ion-pairing in aqueous zinc sulphate solution, *Z. Naturforsch. A*, **37**, 1247 (1982)
507. Radnai, T., Kálmán, E., Pollmer, K.: X-ray diffraction study of  $\text{MgCl}_2$  in metanol, *Z. Naturforsch.*, **39a**, 464 (1984)
508. Rhee, C.K., Wasberg, M., Horányi, G., Wieckowski, A.: Strong anion/surface interactions: perchlorate reduction on Rh(100) electrode studied by voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 281 (1990)



509. Rice-Jackson, L.M., Horányi, G., Wieckowski, A.: Radiotracer study of adsorption of  $\text{HSO}_4$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on a smooth copper electrode in acid and neutral media, *Electrochim. Acta*, **36**, 753 (1991)
510. Ruff, I., Liszi, J., Mészáros, L.: Calculation of the average relative permittivity of electrolyte solutions from the non-linear dielectric behaviour of the solvent, *Acta Chim. Hung.*, **104**, 69 (1980)
511. Ruff, I., Pálincás, G., Gombos, K.: On the transition from the lattice-like structure of electrolytes to the Debye-Hückel limit, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 77, 1189 (1981)
512. Ruff I., Gombos K., Pálincás G.: Az elektrolitoldatok rácsszerű szerkezetének a Debye-Hückel határesetbe való átmenetéről, *Magyar Kém. Foly.*, **88**, 7 (1982)
513. Ruff, I., Baranyai, A., Pálincás, G., Heinzinger, K.: Grand canonical Monte Carlo simulation of liquid argon, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2169 (1986)
514. Ruff, I., Liszi, J., Gombos, K.: A mean spherical approximation of the solubility of iron in the internal solar plasma, *The Astrophysical Journal*, **289**, 409 (1985)
515. Ruff, I., Liszi, J.: Solubility of iron in mixtures of hydrogen and helium under internal solar conditions, *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 335 (1985)
516. Shaban, A., Kálmán, E., Biczó, I.: Inhibition mechanism of carbon steel in neutral solutions by N-phosphono-methyl-glycin, *Corr. Sci.*, **35** 1463 (1993)
517. Slepakov, A.V., Horányi, G., Inzelt, G., Andrejev, V.N.: Izucsenyije szorbcii ionov klora pljonkami polianilina, *Elektrochimija*, **25**, 1280-1283 (1989)
518. Solymos, K.G., Várhegyi, B., Kálmán, E., Kármán, F.H., Gál, M., Hencsei, P., Bihátsi, L.: Inhibition of aluminium corrosion in neutral and alkaline solutions by silicon and nitrogen containing compounds, *Corr. Sci.*, **35**, 1455 (1993)
519. Spohr, E., Pálincás, G., Heinzinger, K., Bopp, P., Probst, M.M.: Molecular dynamics study of an aqueous  $\text{SrCl}$  solution, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6754 (1988)
520. Szabó, K., Sólymos, K.G.: Effect of mercury on the anodic behaviour of gallium, *Acta Chim. Hung.*, **103**, 1 (1980)
521. Szabó K., Takács M.: A karbamid, tiokarbamid és szelenokarbamid hatása a hidrogéntülfeszültségre galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **86**, 498 (1980)
522. Szabó, K., Takács, M.: Effect on urea, thiourea and selenourea on the hydrogen overvoltage at the gallium electrode, *Acta Chim. Hung.*, **106**, 213 (1981)

523. Szabó K., Takács M.: A tiokarbamid és származékainak hatása a hidrogéntúlfeszültségre csepegtető galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **87**, 111 (1981)
524. Szabó, K., Takács, M.: The effect of thiourea and its derivatives on hydrogen overvoltage at the dropping gallium electrode, *Acta Chim. Hung.*, **107**, 131 (1981)
525. Szabó K., M. Csobod É.: A tiokarbamid és N,N'-dimetil-tiokarbamid hidrogéntúlfeszültségre való katalitikus hatásánál a pH függés vizsgálata csepegtető galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **89**, 433 (1983)
526. Szabó, K., Csobod, É.M.: pH-dependence of the catalytic effect of thiourea and N,N'-dimethylthiourea on hydrogen overvoltage at the dropping gallium electrode, *Acta Chim. Hung.*, **114**, 173 (1983)
527. Szabó K., M. Csobod É.: A tiokarbamid katalitikus hatásának változása a hőmérséklettel csepegtető galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **89**, 440 (1983)
528. Szabó, K., Csobod, É.M., Takács, M.: Changing of the catalytic effect of thiourea with temperature at the dropping gallium electrode, *Acta Chim. Hung.*, **114**, 187 (1983)
529. Szabó K., Mihályi L.: Módosított felületű galliumelektrod, *Magy. Kém. Foly.*, **90**, 382 (1984)
530. Szabó K., M. Csobod E., Takács M.: A tiokarbamid katalitikus hatásának mechanizmusa csepegtető galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **90**, 454 (1984)
531. Szabó, K., Csobod, É.M., Takács, M.: Mechanism of the catalytic effect of thiourea at the dropping gallium electrode, *Acta Chim. Sci. Hung.*, **118**, 239 (1985)
532. Szabó K., M. Csobod É., Takács M.: A hidrogén fejlődési reakció preexponenciális faktora folyékony galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **92**, 100 (1986)
533. Szabó K., Mika J., Vázsonyi B.: Peroxi-diszulfát anionok redukciója szilárd galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **92**, 217 (1986)
534. Szabó K., Mika J.: A hidrogéntúlfeszültség vizsgálata galliumelektrodon sósav-metanol-víz elegyekben, *Magy. Kém. Foly.*, **93**, 293 (1987)
535. Szabó, K., Mika, J.: Investigation of hydrogen overvoltage in hydrochloric acid-metanol-water mixtures, *Acta Chim. Hung.*, **125**, 503 (1988)
536. Szabó K., Mika J.: A Tafel-egyenes anomáliás hőmérsékletfüggése galliumelektrodon történő hidrogénfejlődés esetén, *Magy. Kém. Foly.*, **93**, 495 (1987)
537. Szabó K., Mika J., Vázsonyi B.: Kálium-hexaciano-ferrát(III) redukciója szilárd galliumelektrodon, *Magy. Kém. Foly.*, **94**, 476 (1988)

538. Szabó K., Mika J., Vázsonyi B.: Anionok redukciója szilárd galliumelektródon, *Magy. Kém. Foly.*, **95**, 55 (1989)
539. Szabó, K., Mika, J.: Anomalous temperature dependence of slope of the Tafel equation in the case of H<sub>2</sub> evolution on gallium electrodes, *Acta Chim. Hung.*, **126**, 99 (1989)
540. Szabó K., Mika J.: Az elektromos kettősréteg hőmérsékletfüggése galliumelektródon, *Magy. Kém. Foly.*, **95**, 427 (1989)
541. Szabó K., Takács M., Csobod É.: A tiokarbamid adszorpciójának hatása a hidrogénfejlődés sebességére galliumelektródon, *Magy. Kém. Foly.*, **97**, 320 (1991)
542. Szabó K., Mika J.: Kálium-jodát katódos redukciója szilárd galliumelektródon, *Magy. Kém. Foly.*, **97**, 323 (1991)
543. Szabó K., Láng Gy.: Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő rendszerekben, III. *Magy. Kém. Foly.*, **97**, 488 (1991)
544. Szabó, K., Mika, J.: Temperature-dependence of the capacitance of electric double layer at the gallium electrode, *Acta Chim. Hung.*, **128**, 195 (1991)
545. Szabó, K., Mika, J.: Effect of the solvent on the rate hydrogen evolution, *Acta Chim. Hung.*, **129**, 225 (1992)
546. Szabó K., Mika J.: Az elektrolitikus hidrogénfejlődés sebességének és a kettősréteg kapacitásának változása folyékony galliumelektródon a sósav-perklórsav elegyek összetételével, *Magy. Kém. Foly.*, **99**, 54 (1993)
547. Szabó K., Varga-Pál K.: Elektrokémiai vizsgálatok kis hőmérsékleteken, I. *Magy. Kém. Foly.*, **99**, 220 (1993)
548. Szabó S., Nagy F.: Platinán végbemenő palládiumleválás vizsgálata sósavas közegben, *Magyar Kém. Foly.*, **86**, 371 (1980)
549. Szabó, S., Nagy, F.: Investigation of lead adsorption via the ionization of hydrogen adsorbed on platinized platinum, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 299 (1984)
550. Szabó, S., Nagy, F.: Investigation of tin adsorption on a platinized platinum electrode in hydrochloric acid media, *J. Electroanal. Chem.*, **172**, 359 (1984)
551. Szabó S., Nagy F.: Platinázott platinán végbemenő ólom- és ónadszorpció vizsgálata, *Magyar Kém. Foly.*, **90**, 356 (1984)
552. Szabó, S., Nagy, F.: Titration of hydrogen chemisorbed on supported catalysts by ferric chloride solution, *Applied Catal.*, **16**, 209 (1985)
553. Szabó, S., Bakos, I.: Investigation of ruthenium deposition onto a platinized platinum electrode in sulfuric acid media, *J. Electroanal. Chem.*, **230**, 233 (1987)

554. Szabó, S., Bakos, I., Nagy, F., Mallát, T.: Study of the underpotential deposition of copper onto polycrystalline palladium surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **263**, 137 (1989)
555. Szabó, S., Bakos, I., Nagy, F.: Investigation of ruthenium deposition onto platinum electrode in hydrochloric acid media, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 269 (1989)
556. Szabó, S.: Underpotential deposition of metals on foreign metal substrates, *Int. Reviews in Phys. Chem.*, **10**, 207 (1991)
557. Szalay T.: Oxidbronzok. A kémia újabb eredményei (szerk.: Csákvári B.), **69.** kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989.
558. Szalay T.: Volfrám-oxidok felületi kémiai reakciói vizes közegben, *Kém. Közl.*, **54**, 125 (1980)
559. Szalay T., Ludányi A.: Nátrium-volfrám-oxidbronzok ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ) ioncsere-folyamatainak tanulmányozása kálium-42 izotóppal, *Magyar Kém. Foly.*, **92**, 9 (1986)
560. Szalay T., Nádasdy G., Beck M.: Felszíni vizek derítése polialuminátokkal, *Magyar Kém. Lapja*, **42**, 441 (1987)
561. Szalay T., Kiss B.A.: Hidrogén-volfrám-oxidbronzok ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) ioncsereadszorpciója, *Magyar Kém. Foly.*, **93**, 455 (1987)
562. Szalay, T., Horváth, J., Nádasdy, G.: Modelling of water treatment by polyaluminate, *Acta Chim. Hung.*, **126**, 225 (1989)
563. Szalma J., V.I. Kravcov, L. Ja. Szmirnova, G.P. Cajun: Iridium(III) hexaklorid komplexek indium(III)-al történő asszociációjának tanulmányozása potenciometrikus módszerrel. Kétmagvú komplexek akvatációjának kinetikája, *Magy. Kém. Foly.*, **86**, 293 (1980), *Elektrochimija XV*, **276** (1979)
564. Szalma J., Farkas J., Kiss L.: A fémoldódás lépcsős mechanizmusáról, I. *Magy. Kém. Foly.*, **87**, 2. 54 (1981), *Acta Chim. Hung.*, **107**, 2. 181 (1981)
565. Szalma J., Farkas J., Kiss L.: Fémek anódos oldódásának vizsgálata, II. *Magy. Kém. Foly.*, **87**, 12, 543 (1981), *Acta Chim. Hung.*, **108**, 4, 413 (1981)
566. Szalma J., Farkas J., Kiss L., Szabó M.: Fémek anódos oldódásának vizsgálata, III. *Magy. Kém. Foly.*, **89**, 8, 353 (1983), *Acta Chim. Hung.*, **115**, 1, 53 (1984)
567. Szász, G.I., Heinzinger, K., Pálincás, G.: The structure of the hydration shell of the lithium ion, *Chem. Phys. Lett.*, **78**, 194 (1981)



568. Szász, G.I., Dietz, W., Heinzinger, K., Pálkás, G., Radnai, T.: On the orientation of water molecules in the hydration shell of the ions in a magnesium chloride solution, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 388 (1982)
569. Szász, Á., Sayed, S., Liszi, J.: Studies on dielectric relaxation of in zeolites, *Acta Chim. Hung.*, **125**, 37 (1988)
570. Szász, Á., Liszi, J.: Dielectric characteristics of zeolite-paraffin oil suspensions, *Acta Chim. Hung.*, **128**, 65 (1991)
571. Szász, Á., Liszi, J.: Dielectric relaxation in zeolites. Reduced diagrams a tool for separatio of relaxation domains, *Zeolites*, **11**, 517 (1991)
572. Szebényiné Győri E., Koleszár K., Kovácsné Mindler V., Hermecz I., Horváth G., Tóth G.: Pirido(1,2-a)-pirimidin származékok előállítása elektrokémiai úton, I. A 2,6-dimetil-3-etil-4-oxo-4H-pirido(1,2)-a-pirimidin dimerizációja, *Magyar Kém. Foly.*, **88** (7), 327 (1982)
573. Szebényiné Győri E., Gagyí Pálffy E., Baktay Gy., Hernádi Gy., Kovács L., Koltai, L.: Benzil-alkohol előállítása szűrőprésszerű elektroszintézis berendezésben, *Magyar Kém. Foly.*, **89** (5), 233 (1983)
574. Szebényi-Győri, E., Kovács- Mindler, V., Hermecz, I., Podányi, B., Erlik.: Electrochemical synthesis of pirido(1,2-a)-pyrimidine derivatives, II. Electrochemical reduction of 2,6-dimethyl-3-ethyl-4-oxo-4H-pyrido (1,2-a)-pyrimidine in aqueous media, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 145 (1985)
575. Szebényi-Győri, E., Vélin-Prikidánovics, A., Kovács-Mindler, V., Galambos, G.: Electrochemical investigation on prostaglandin  $F_{2\alpha}$  derivatives, I., Anodiciodination of prostaglandin  $F_{2\alpha}$  and its methyl ester, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 205 (1988)
576. Szebényi-Győri, E., Vélin-Prikidánovics, A., Kovács-Mindler, V., Podányi, B., Galambos, G.: Electrochemical investigation on prostaglandin  $F_{2\alpha}$  derivatives, II. Cathodic reduction of the iodinated prostaglandin  $F_{2\alpha}$  and its methyl ester, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 207 (1989)
577. Szebényiné Győri E.: Környezetvédelem elektrokémiai módszerekkel, *Magyar Kém. Lapja*, **47** (2), 53 (1992)
578. Szelényiné Kovács P., Janászik F., Molnár F.: Korrozóvédő alapozófestékekben alkalmazható környezetre-egészségre kevésbé ártalmas pigmentek vizsgálata, *Korr. Figy.*, **XIII**, 1-2, 15 (1983)
579. Sziráki L., Markoszjan G.N., Molodov A.I., L. Varsányi M., Loszev V.V., Kiss L.: Anomalous dissolution of iron in areated acetic acid solution, *Elektrohimija* **7**, 881 (1987)

580. Sziráki L., Markoszan G.N., L. Varsányi M., Molodov A.I., Kiss L.: Iron corrosion in 100% acetic acid in the presence of oxygen, *Zsch. Met.*, **24**, 448-452 (1988)
581. Sziráki, L., Csontos, H., Varsányi, M.L. and Kiss, L.: Corrosion mechanism of tin-zinc alloys in neutral media, *Corr. Sci.*, **35**, 371-376 (1993)
582. Szita L., Tisza M., Romvári P.: Tömbfűtőművi hőcserélők korróziós meghibásodásának vizsgálata, *Korr. Figy.*, **XXII**, 33 (1982)
583. Szita L., Gál I., Kovács F., Romvári P.: A hazai előállítású PROTETIM csípőprotézisek vizsgálatának tapasztalatai, *Kórház- és Orvostechika*, **5**, 77 (1988)
584. Szita L., Lengyel A., Montovay T.: A korrózió és a környezetvédelem a kohászati kémia szemszögéből, *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat*, **124**, 205 (1991)
585. Szita L.: A környezetszennyező "nehézfémek" korróziós vonatkozásai, *Korr. Figy.*, **33**, 1, 3 (1993)
586. Szőkéné Nagy Zs., Somlai J., Tomcsányi L.: Alumíniumon kialakuló paszívrétegek vizsgálata tríciumos nyomjelzéssel, *Korr. Figy.*, **31**, 13 (1991)
587. Szűcs, Á., Novák, M.: Influence of  $\text{Cl}^-$  ions on the photoelectrochemical behaviour of the  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$  system, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 247 (1986)
588. Szűcs, Á., Hitchens, G.D., Bockris, J.O'M.: Electrochemical reactions of glucose oxidase graphite electrodes, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **21**, 133 (1989)
589. Szűcs, Á., Hitchens, G.D., Bockris, J.O'M.: On the adsorption of glucose oxidase at a gold electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3748 (1989)
590. Szűcs, Á., Hitchens, G.D., Bockris, J.O'M.: Ellipsometry of cytochrome c on gold surfaces, Effect of 4,4'-dipyridyl disulfide, *Electrochim. Acta*, **37**, 403 (1992)
591. Takács, L., Vértes, A., Lovas, A., Kovács, P., Farkas, J., Kiss, L.: Mössbauer and electrochemical corrosion studies of  $\text{Fe}_{80}\text{Tb}_{17}\text{B}_3$  metallic glasses, *Nuclear Instruments and Methods*, **199**, 281 (1982)
592. Takács M., Szabó K.: Study of the relationship between the polarizability and electrocatalytic effect on a dropping gallium electrode, *Acta Chim. Hung.*, **117**, 47 (1984)
593. Tanaka, K., Ogita, N., Tamura, Y., Okada, I., Ohtaki, H., Pálincás, G., Spohr, E., Heinzinger, K.: A molecular dynamics study of the structure of an  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , *Z. Naturforsch. A*, **4229** (1987)
594. Tamura, Y., Spohr, E., Heinzinger, K., Pálincás, G., Bakó, I.: A molecular dynamics and x-ray diffraction study of  $\text{MgCl}_2$  in methanol, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 147 (1992)

595. Telegdi J., Kálmán E., Kármán H.F.: Vízkezelésre alkalmas új inhibitor vegyületek, Magyar Kém. Foly., **97**, 117 (1991)
596. Telegdi, J., Kálmán, E., Kármán, F.H.: Corrosion and scale inhibitors with systematically changed structure, Cor. Sci., **33**, 1099 (1992)
597. Tomcsányi, L., Varga, K., Bartik, I., Horányi, G., Maleczki, E.: Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion, Electrochim. Acta, **34**, 855 (1989)
598. Tomcsányi, L., Liszi, J., De Battisti, A.: A new electrochemical method for the characterization of electrodes, Hung. J. Ind. Chem., **21**, 117 (1993)
599. Tomcsányi, L., Nagy, Zs., Somlai, J., Borszéki, J.: Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys III. The role of bonded water and the kinetics of formation and reformation of a passive layer, Electrochim. Acta, **38**, 2541 (1993)
600. Tomcsányi, L., Liszi, J., De Battisti A.: A new electrochemical method for characterization of electrodes, Hung. J. Ind. Chem., **21**, 117 (1993)
601. Tóth P., L. Varsányi M., Kovács J.: Fémfelszín elektrokémiai vagy mechanikus előkészítése zománchoz ragasztott hidak vagy sínek számára, Fogorvosi Szemle, **83**, 90 (1990)
602. Tölgyesi, M., Novák, M.: New method of preparation and some properties of electrochromic MoO<sub>3</sub> thin layer, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 93 (1993)
603. Török T., Berecz E., Lakatosné Varsányi M.: Néhány korrózióálló acél lyukkorróziós stabilitásának elektrokémiai vizsgálata, Korr. Figy., **28**(4), 111 (1988)
604. Török, T.I., Berecz, E.: Volumetric properties and electrolytic conductances of aqueous ternary mixtures of hydrogen chloride and some transition metal chlorides at 25 °C, J. Solution Chem., **18** (12), 1117 (1989)
605. Török T.I.: Oldatkémiai vizsgálatok szerepe a kloridos hidrometallurgia egyes folyamatainak modellezésében, BKL Kohászat, **124**(6), 269 (1991)
606. Török, T., Berecz, E.: Volumetric properties and electrolytic conductances of aqueous mixtures of hydrogen chloride and some transition metal chlorides at 25 °C, J. Solution Chem., **18**, 1117 (1989)
607. Török, T.I.: Representing ternary data of acidic chloride media of hydrometallurgical importance, Buletin Stiintific, (Univ. Baia Mare) Seria B, **VIII**, Fasc. Fizica, Chemie, 217 (1991)



608. Török, T.I., Rard, J.A., Miller, D.G.: Viscosities, electrolytic conductivities, and volumetric properties of  $\text{HCl-MCl}_x\text{-H}_2\text{O}$  as a function of temperature up to high molal ionic strengths, *Fluid Phase Equilibria*, **88**, 263 (1993)
609. Valaczkai, L., Szűcs, Á., Visy, Cs., Novák, M.: Stability of Pt surfaces in non-aqueous media and their surface effect in the anodic oxidation of chloride ions in nitromethane solution, *Electrochim. Acta*, **38**, 1097 (1993)
610. Varga, K., Maleczki, E., Horányi, G.: On the possibility of the application of a radiotracer method for the in situ study of the accumulation of ions in corrosion products adhered to the surface of some steels, *Electrochim. Acta*, **31**, 1667 (1986)
611. Varga, K., Maleczki, E., Horányi, G.: Radiotracer study of the adsorption of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$  and  $\text{Cl}^-$  ions on an austenitic stainless steel, *Electrochim. Acta*, **33**, 25 (1988)
612. Varga, K., Maleczki, E., Horányi, G.: Radiotracer study of the simultaneous adsorption of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HSO}_4^-$  ions on an austenitic stainless steel type 08x18H10T, *Electrochim. Acta*, **33**, 1167 (1988)
613. Varga, K., Maleczki, E., Horányi, G.: On the simultaneous role of Cr in the passivity of stainless steel and in the sorption of  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{Cl}^-$  ions in the passive film, *Electrochim. Acta*, **33**, 1775 (1988)
614. Varga, K., Maleczki, E., Házi, E., Horányi, G.: Towards a multipurpose radiotracer method for the investigation of sorption phenomena on constructional material samples, *Electrochim. Acta*, **35**, 817 (1990)
615. Varga, K., Zelenay, P., Horányi, G., Wieckowski, A.: Adsorption of anions on ultra-thin metal deposits on single crystal electrodes, I. Voltammetric and radiochemical study of bisulfate adsorption on Pt(111) electrodes containing cadmium adatoms, *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 291 (1992)
616. Varga, K., Zelenay, P., Wieckowski, A.: Adsorption of anions on ultra-thin metal deposits on single crystal electrodes, II. Voltammetric and radiochemical study of bisulfate adsorption on Pt(111) and Pt(poly) electrodes containing copper adatoms, *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 453 (1992)
617. Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Kloridion szorpciójának meghatározása vasötvözeteken radioaktív nyomjelzéses módszerrel, *Izotóptechnika*, **29**, (3) 141 (1986)
618. Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, I. A  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  ionok szorpciójának vizsgálata



- ausztenites korrózióálló acél felületén, vizes oldatban, Magyar Kém. Foly., **94**, 66 (1988)
619. Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, II. A  $\text{HSO}_4^-$  ionok szorpciójának vizsgálata ausztenites korrózióálló acél felületén  $\text{HClO}_4$ -ban és  $\text{NaClO}_4$  elegyben, Magyar Kém. Foly., **94**, 241 (1988)
620. Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Radioaktív izotópos nyomjelzéses módszer korróziós és kontaminációs folyamatok in situ vizsgálatára, Korr. Figy., **28**, 4 (1988)
621. Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Vizsgálati módszer radioaktív kontaminációs-dekontaminációs és korróziós folyamatok mechanizmusának tanulmányozására szerkezeti anyagokon, Korr. Figy., **29**, 2 (1989)
622. Varga K., Horányi Gy.: Újabb irányok az elektroszorpció folyamatok nyomjelzős vizsgálatában, III., Vasötvözetek, szerkezeti anyagok felületén lejátszódó szorpció jelenségek vizsgálata, Kém. Közl., **70**, (2) 309 (1989)
623. Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, III. A nukleáris iparban alkalmazott védőbevonatok vizsgálatával kapcsolatos általános kérdések, Magyar Kém. Foly., **96**, 1 (1990)
624. Várallyai L., Kónya J., Kármán H.F., Kálmán E., Telegdi J.: Nyomjelzéses kísérleti módszer inhibitorok adszorpciójának vizsgálatához, Magyar Kém. Foly., **96**, 110 (1990)
625. Várallyai, L., Kónya, J., Kármán, F.H., Kálmán, E., Telegdi, J.: A study of inhibitor adsorption by radiotracer method, Electrochim. Acta, **36**, 981 (1991)
626. Veres, A., Reinhard, G., Kálmán, E.: Investigation of the chemical passivation of ferrous materials in presence of salts of phosphonic acids, Brit. Corr. J., **27**, 147 (1992)
627. Veres, A., Reinhard, G., Kálmán, E.: Study of the chemical passivation of iron by phosphonates, Werkstoffe und Korrosion, **43**, 28 (1992)
628. Vélin-Prikidánovics, A., Szebényi-Győri, E., Korányi, G.: Electrochemical oxidation of 2-amino-benzimidazole in the presence of various additives, Periodica Polytechnica, Chem. Eng., **29** (2), 87 (1985)
629. Vértés, A., Czako-Nagy, I., Varsányi, M.L., Kiss, L., Mag, P., Leidheiser, H.: Mössbauer spektroszkópia elektrokémiai alkalmazása, Kém. Közl., **53**, 249 (1980): Annales Univ. Sect. Chim., **16**, 111 (1980)

630. Vértes, A., Jaén, J., Kiss, L., Sepeleva, F.V.: Mössbauer and electrochemical studies of some tin-copper electroformed layers, *Hyperfine Interactions*, **28**, 1079 (1986)
631. Vértes A., Pchelnikov A. P., Loszev V.V., Suba M., L. Varsányi M., Czakó-Nagy I.: Mössbauer study of the composition and corrosion behaviour of electrodeposited and cast brass containing 1-4 m % tin, *Radiochem. Radional Letters*, **53**, 167 (1982)
632. Vértes A., Kajcsos Zs., Czakó-Nagy I., L. Varsányi M.: Structure investigations of electrodeposited nickel, *Nucl., Instr. Methods*, **199**, 353 (1982)
633. Vértes A., Czakó-Nagy I., L. Varsányi M., Csordás L., Leidheiser, H.: Structure investigation of electrodeposited nickel, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1522 (1984)
634. Vértes A., Jaen J., L. Varsányi M.: Mössbauer studies of electrodeposited cobalt-tin alloys. *Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **90**, 383 (1985)
635. Vértes A., Czakó-Nagy I., L. Varsányi M.: Applications of the Mössbauer effect in electrolysis. (Industrial applications of the Mössbauer effect), Eds. G.J. Long and J.G. Stevens, p. 697 (Chapter 39.)
636. Vértes, A., Vértes, G., Suba, M.: A study of the chemical state of tin layers deposited on various Al alloys and electroplated with copper, *Acta Chim. Hung.*, **107**, 335 (1981)
637. Vértes Cs., L. Varsányi M., Kiss L., Vértes A., Meisel W., Güttlich P.: Szulfát- és szulfittartalmú szulfátoldatban passzívált alacsony ötvöztetésű acél vizsgálata konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiával, *Korr. Figy.*, **32**, 4 (1992)
638. Vértes, Cs., Lakatos-Varsányi, M., Meisel, W., Vértes, A., Güttlich, P., Kiss, L.: Conversion electron Mössbauer study of low carbon steel polarized in aqueous sulfate and sulfite containing sulfate solutions, *Electrochim. Acta*, **38**, 253 (1993)
639. Vértes Cs., Lakatos-Varsányi M., Vértes A., Kuzmann E., Meisel W., Güttlich P.: Conversion electron Mössbauer study of low carbon steel polarized in aqueous sulfate solution containing sulfite in low concentration, *Hyperfine Interactions*, **69**, 731 (1991)
640. Vértes Cs., Varsányi L. M., Kiss L., Vértes A., Meisel, W., Güttlich, P.: Szulfát- szulfittartalmú szulfátoldatban passzívált alacsonyötvöztetésű acél vizsgálata konverziós elektron Mössbauer-spektroszkópiával, *Korr. Figy.*, **33**, 67 (1992)
641. Vértes Gy.: Rozsdamentes acélon kialakuló passzív hárták, *Felületvéd., Klima.*, **15/1**, 12 (1980)
642. Vértes Gy., Vértes A., Suba L.-né: A különböző Al-ötvözetekre cementált és rézzel galvanikusan bevont ónrétegek kémiai szerkezetének tanulmányozása, *Magyar Aluminium*, **17/2**, 43 (1980)

643. Vértés, G.: Electrochemistry of stainless steels, *Acta Chim. Hung.*, **110**, 203 (1982)
644. Vértés Gy.: Kritikai megfontolások az öblítővíz-számításokról, I. és II. Felületvéd. Klim., **17/2**, 12. és **17/3**, 3. (1982)
645. Vértés, G.: Dragout recovery with a double-use rinse, *Plating and Surface Finishing*, **70/4**, 53 (1983)
646. Vértés Gy., Baloghné R.G.: Emulziók elektroflokkulálása, *Felületvéd. Klim.*, **18/1**, 19 (1983)
647. Vértés Gy.: Híradástechnikai érintkezőanyagok korróziójának elektrokémiai vizsgálata, I. és II. Felületvéd. Klim., **20/1**, 3. és **20/2**, 3. (1985)
648. Vértés Gy.: Néhány elektrokémiai probléma a galvániparban, *Felületvéd. Klim.*, **20/3**, 3 (1985)
649. Vértés Gy.: Híradástechnikai érintkezőanyagok korróziójának elektrokémiai vizsgálata, I. és II. *Korr. Figy.*, **26/3**, 3. és **26/4**, 3 (1986)
650. Vértés Gy.: Viták a nemzetközi irodalomban a korrózió szó jelentéséről, *Felületvéd. Klim.*, **22/2**, 3 (1987)
651. Vértés Gy., Mikéta Gy.: Elektroflokkuláció mint az olajos szennyvizek tisztításának hatékony módszere, *ÁGTI Közl.*, **33/2**, 5 (1989)
652. Vértés Gy., Krisch R.: Elektrokémiai fémvisszanyerés, *ÁGTI Közl.*, **33/3-4**, 18 (1989)
653. Vértés Gy.: Fémvisszanyerési módszerek, *ÁGTI Közl.*, **34/1**, 7 (1990)
654. Vértés Gy.: Veszélyes hulladékok hasznosításának és visszaforgatásának helyzete a galvániparban, *ÁGTI Közl.*, **34/2**, 37 (1990)
655. Vértés Gy., Kahán R., Krisch R.: Elektrokémiai fémvisszanyerés, I. *Korr. Figy.*, **31**, 70 (1991)
656. Vértés Gy.: Elektrokémiai fémvisszanyerés, II. *Korr. Figy.*, **31**, 102 (1991)
657. Vértés Gy.: Új szennyvízkezelési módszerek a galvániparban (tanulmány). *ÖKOINFORM*, Budapest, 70 (1991)
658. Visy, Cs., Novák, M.: Application of the convolution potential sweep voltammetric method to the chlorine evolution reaction in nitromethane, *J. Electroanal. Chem.*, **221**, 61 (1987)
659. Visy, Cs., Novák, M.: The electrochemical bromination of c-hexene on a Pt electrode in nitromethane solution, *Electrochim. Acta*, **32**, 1757 (1987)

660. Visy, Cs., Novák, M.: Study of chlorine evolution on the Pt electrode in nitromethane solution, *Acta Univ. Lodz. Fol. Chim.*, **7**, 57 (1987)
661. Visy, Cs., Novák, M.: Effect of cyclohexene on the mechanism of the chlorine evolution reaction in nitromethane solution, *J. Electroanal. Chem.*, **252**, 91 (1988)
662. Visy, Cs., Lukkari, J., Pajunen, T., Kosonen, J., Kankare, J.: Spectroscopic evidence for the existence of long-lived intermediates during the electrochemical transformation of poly (3-methylthiophene), *J. Electroanal. Chem.*, **262**, 297 (1989)
663. Visy, Cs., Lukkari, J., Pajunen, T., Kankare, J.: Effect of anion on the transient redox behavior of polypyrrole in anhydrous acetonitrile, *Synth. Metals*, **33**, 289 (1989)
664. Visy, Cs., Lukkari, J., Pajunen, T., Kankare, J.: Spectroelectrochemical study of the anion effect on the redox behaviour of poly(N-methylpyrrole) in anhydrous acetonitrile, *Synth. Metals*, **39**, 61 (1990)
665. Visy, Cs., Novák, M.: Role of water in the electrochemical chlorination of cycloolefins in nitromethane solution, *J. Electroanal. Chem.*, **296**, 571 (1990)
666. Visy, Cs., Lukkari, J., Kankare, J.: A thermodynamic approach to the interpretation of anodic and cathodic doping of poly (3-methylthiophene), *J. Electroanal. Chem.*, **319**, 85 (1991)
667. Visy, Cs., Lukkari, J., Kankare, J.: Redox switching mechanism of polythiophenes, *Synth. Metals*, **55**, 1620 (1993)
668. Visy, Cs., Lukkari, J., Kankare, J.: Scheme for the anodic and cathodic transformations in polythiophenes, *Macromolecules*, **26**, 3295 (1993)
669. Wieckowski, A., Zelenay, P., Varga, K.: A comprehensive study of bisulfate adsorption on Pt(111) by radioactive labelling and voltammetry, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1247 (1991)
670. Yamaguchi, T., Ohtaki, H., Spohr, E., Pálincás, G., Heinzinger, K., Probst, M.M.: Molecular dynamics and x-ray diffraction study of aqueous beryllium(II) chloride solutions, *Z. Naturforsch. A*, **41**, 1175 (1986)
671. Zelenay, P., Horányi, G., Rhee, C.K., Wieckowski, A.: Voltammetric and radioactive labeling studies of single crystal and polycrystalline rhodium electrodes in sulfate-containing electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 499 (1991)





A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda igazgatója  
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda végezte  
Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató  
Budapest, 1995. — Nyomdai táskaszám: 23736  
Felelős szerkesztő: Csákvári Béla  
Műszaki szerkesztő: Sándor István  
Megjelent: 15,75 (A/5) ív terjedelemben  
HU ISSN 0022-9814

## CONTENTS

*Scientific Session on Catalysis Organized by the Department of Chemical Sciences on the Occasion of the General Assembly of the Hungarian Academy of Sciences, 1994*

<i>Rabó, Gy., affiliate member of the Hung. Acad. Sci.:</i> The invention of zeolite catalysis (inaugural lecture) . . . . .	3
<i>Paál, Z., Korányi, T., Dobrovolszky, M., Tétényi, P.:</i> Sulphur intake and catalytic properties of molybdenum based catalysts . . . . .	13
<i>Inzelt, Gy.:</i> Electroanalysis: Bridge between two branches of science . . . . .	49
<i>Ungváry, F.:</i> The present state of science in the elucidation of the mechanism of homogeneous transition metal-organic catalysis . . . . .	93
<i>Polgár, L.:</i> The mechanism of action of proteases . . . . .	111

### *Report*

<i>Inzelt, Gy.:</i> National research activity in electrochemistry between 1980 and 1993 . . . . .	119
----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Ára: 484,— Ft áfával

## TARTALOMJEGYZÉK

*A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Tudományos Ülése az MTA 1994. évi közgyűlése keretében a Katalízis témaköréből*

<i>Rabó Gyula</i> , az MTA külső tagja: A zeolitkatalízis felfedezése (Székfoglaló előadás) . . . . .	3
<i>Paál Zoltán, Korányi Tamás, Dobrovolszky Mária, Tétényi Pál</i> : Molibdénbázisú katalizátorok kénfelvétele és katalitikus tulajdonságaik . . . . .	13
<i>Inzelt György</i> : Elektrokatalízis: híd két tudományág között . . . . .	49
<i>Ungváry Ferenc</i> : Hol tart a tudomány az átmenetifém-organikus homogén katalízis mechanizmusának megismerésében? . . . . .	93
<i>Polgár László</i> : Proteázok hatásmechanizmusa . . . . .	111

### *Beszámoló*

<i>Inzelt György</i> : A hazai elektrokémiai kutatás az 1980—1993. közötti időszakban	119
---------------------------------------------------------------------------------------	-----